



Nouveaux Ionomères aromatiques nanostructurés pour les piles à combustible

Luca Assumma

► To cite this version:

Luca Assumma. Nouveaux Ionomères aromatiques nanostructurés pour les piles à combustible. Autre. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI012>. <tel-01282762>

HAL Id: tel-01282762

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01282762>

Submitted on 4 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : « **Matériaux, Mécanique, Génie Civil,
Electrochimie** »

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Luca Assumma** »

Thèse dirigée par « **Cristina Iojoiu** » et
codirigée par « **Régis Mercier** »

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale « Ingénierie-Matériaux, Mécanique,
Energétique, Environnement, Procédés, Production (I-MEP2) »**

Nouveaux Ionomères Aromatiques Nanostructurés pour les Piles à Combustible

Thèse soutenue publiquement le « **29 Janvier 2014** »,
devant le jury composé de :

M. Klaus-Dieter Kreuer

Professeur, Max-Planck Institut,

M. Philippe Knauth

Professeur, Université Aix-Marseille,

Mme. Sandrine Lyonnard

Dr., CEA Grenoble,

M. Patrick Judeinstein

Dr., CEA Saclay

M. Damien Quémener

MCF., Institut Européen des Membranes,

M. Jean-Yves Sanchez

Professeur, Grenoble INP,

M. Régis Mercier

CR-CNRS. Université Claude Bernard,

Mme. Cristina Iojoiu

CR-CNRS, LEPMI

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Co-directeur

Directeur





Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'électrochimie et physico-chimie des matériaux et des interfaces de Grenoble, dirigé par M. Ricardo Nogueira.

Je désire tout d'abord exprimer ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Mme. Cristina Iojoiu pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse. Grâce à elle j'ai pu accroître énormément mes connaissances dans le domaine des polymères. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour m'avoir consacré beaucoup de temps, pour m'avoir appris des méthodes et des techniques concernant la caractérisation des polymères et pour sa disponibilité et son aide permanent pendant les trois années de thèse. Je remercie également M. Régis Mercier, mon co-directeur de thèse pour les nombreux conseils qu'il m'a donnés tout au long de cette thèse.

Je remercie particulièrement M. Klaus-Dieter Kreuer, professeur à l'institut Max Planck de Stuttgart et M. Philippe Knauth professeur à l'Université Aix et Marseille pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie aussi M. Damien Quémener (Institut Européen des membranes), Mme. Sandrine Lyonnard (CEA Grenoble) et M. Patrick Judeinstein (CEA Saclay) pour avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse. De plus je tiens à remercier Mme. Sandrine Lyonnard pour son aide dans l'interprétation des mesures de diffusion des neutrons et M. Patrick Judeinstein pour la réalisation des mesures des coefficients de diffusion de l'eau.

J'associe à mes remerciements Mme. Eliane Espuche de l'Université Claude Bernard (Lyon 1) pour la réalisation des mesures de perméabilité des gaz et de sorption de l'eau.

Un remerciement particulier à M. Jean-Yves Sanchez en premier lieu pour avoir accepté de présider la commission d'examen, et en deuxième lieu pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce travail de thèse au LEPMI.

Enfin, je tiens à remercier toutes les autres personnes qui m'ont aidé à réaliser mon travail de thèse : M. Renaud Bouchet pour m'avoir aidé dans la construction du dispositif de mesure de la conductivité protonique, pour la relecture de mon manuscrit de thèse et pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble. Mme. Fannie Alloin, pour avoir patiemment relu ce manuscrit et évidemment toutes les personnes de l'équipe du LEPMI : Mme. Laure Cointeaux pour ses nombreux conseils sur la synthèse organique, M. Jean-Claude Lepretre, M. Jacques Guindet pour les nombreuses suggestions et tous mes collègues du LEPMI.

Pour clore ce préambule j'aimerais remercier ma famille, pour leur soutien qui est resté inaltérable pendant toutes ces années.

Sommaire Général

Introduction Générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre 1 : Etude bibliographique	7
---	----------

I- Introduction aux piles à combustible.....	9
II- La Pile à combustible – Principe de fonctionnement	11
III- La membrane polymère	13
IV- Bilan et conclusions.....	55

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs	57
--	-----------

I- Introduction	59
II- Synthèse des polymères aromatiques à blocs porteurs de chaînes latérales fluorées sulfonées	60
III- Synthèse d'un copolymère statistique à chaînes latérales perfluorées sulfonées	87
IV- Synthèse d'un copolymère à blocs sulfonés (as- PES-F-PES)	89
V- Détermination de la capacité d'échange ionique des différents polymères sulfonés	92
VI- Bilan et conclusions.....	95

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères..... 99

I-	Introduction	103
II-	Propriétés thermiques	105
III-	Etude sur les conditions de mise en œuvre des membranes	111
IV-	Propriétés thermomécaniques	122
V-	Perméabilité aux gaz	139
VI-	Propriétés de gonflement à l'eau.....	141
VII-	Etude morphologique des ionomères aromatiques	155
VIII-	Propriété de transport : Conductivité protonique et coefficient de diffusion de l'eau	194

Conclusions générales et perspectives211

Conditions Opératoires217

I-	Synthèse du 1,1,2,2-tétrafluoro-2-(1,1,2,2-tétrafluoro-2-iodoéthoxy)éthanesulfonate de lithium.	221
II-	Purification des monomères utilisés.....	222
III-	Synthèse des oligomères.....	222
IV-	Synthèse des copolymères.....	224
V-	Bromation des copolymères à blocs PES-F-PES	226
VI-	Greffage de la fonction ionique	227
VII-	Synthèse du ionomère as-PES-F-PES.....	228
VIII-	Caractérisation des polymères et des membranes	228

Introduction Générale

Introduction Générale

L'utilisation de combustibles fossiles pour la production d'énergie et comme carburant pour les véhicules est la principale cause de l'émission dans l'atmosphère de composés polluants (comme le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone, les particules etc..), de la production de gaz à effet serre et notamment de la forte augmentation de la pollution urbaine – en grande partie liée aux parcs de véhicules thermiques. Toutes ces nuisances, dérivées de la combustion des ressources fossiles, imposent un changement radical de modes de production et de consommation de l'énergie.

Une des technologies qui pourrait permettre la production d'énergie sans émission de produit polluants est la pile à combustible, capable de générer un courant électrique grâce à une réaction d'oxydoréduction. Parmi les différents types de pile à combustible, celle utilisant une membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC) représente le système le plus étudié et le plus prometteur, plus particulièrement pour le transport. Cependant cette technologie présente encore des verrous technologiques, dont certains sont liés à la membrane polymère, qui fait l'objet de ce travail.

Actuellement, la membrane polymère de référence pour les PEMFC est à base d'un ionomère perfluorosulfonique, le Nafion® produit par la société DuPont. Les avantages principaux des membranes Nafion® sont des conductivités protoniques élevées et une longue durée de vie dans les conditions de fonctionnement de la pile basse température (inférieure à 80°C). L'inconvénient le plus important de ce type d'ionomères est lié à la température à laquelle ils peuvent être utilisés dans la pile, qui doit être inférieure à 100°C. A des températures supérieures, les performances de ces électrolytes en termes de conductivité protonique et de propriétés mécaniques diminuent drastiquement, à cause probablement de changements morphologiques et de l'assèchement de la membrane.

Introduction Générale

La limitation de la température de fonctionnement de la pile est sans aucun doute un verrou technologique qui empêche le développement de la pile dans le domaine des véhicules électrique. L'élévation de la température de fonctionnement des PEMFCs à une température minima de 110°C permettrait une bien meilleure valorisation de la chaleur dégagée par la réaction électrochimique et réduirait la sensibilité des électrocatalyseurs au monoxyde de carbone. Le fait de pouvoir fonctionner à une température au-delà de 100°C, permettrait de s'affranchir des problèmes liés à la gestion thermique de la pile notamment dans le cas d'un véhicule électrique. La recherche s'oriente donc de plus en plus vers la synthèse et le développement de nouvelles membranes ionomères susceptibles de répondre aux exigences de fonctionnement d'une pile à combustible au-delà de 100°C et en condition de faible hydratation. Les ionomères aromatiques sont l'une des voies explorées. Cependant, les ionomères à squelette polyaromatique sont, pour la grande majorité des polymères possédant des fonctions ioniques arylsulfoniques nettement moins conductrices que celles des ionomères perfluorés.

L'objectif de cette thèse est de lever ce verrou et de créer des polymères fonctionnels nanostructurés, compatibles avec une PEMFC fonctionnant à plus de 80°C. La nanostructuration du polymère permet d'obtenir à la fois une tenue thermomécanique du polymère suffisante et une conductivité élevée des domaines ioniques en présence d'humidité. Pour cela, nous avons envisagée la synthèse et l'étude de copolymères à blocs constitués d'un squelette polymère aromatique de type polysulfone, qui possédant une très grande stabilité thermomécanique et électrochimique et comme fonctions ioniques des chaînes latérales alkylperfluorosulfonique acide similaires au Nafion®.

Ce manuscrit de thèse comporte 3 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude de l'état d'art. Après une courte introduction sur la pile à combustible et ses composants les ionomères perfluorosulfonés sont présentés. Un soin particulier est accordé à l'étude de la morphologie de ces ionomères, notamment du l'ionomère de référence, le Nafion®. Enfin un état de l'art conséquent sur des ionomères à base de polysulfones aromatiques est présenté. Il permet d'identifier les différentes approches d'amélioration des performances de ces membranes, telles que rapportées dans la littérature.

Le second chapitre se focalise sur la synthèse des ionomères aromatiques à blocs, réalisée en plusieurs étapes. Dans une première phase, le squelette à blocs est synthétisé.

La synthèse des ionomères aromatiques à blocs porteurs des séquences latérales alkyles perfluorosulfonées, de structure assez similaire au Nafion®, a été réalisée par une réaction de couplage de type Ullmann. La caractérisation RMN, la détermination des masses molaires et la capacité d'échange ionique est largement discutée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation thermique, thermomécanique, électrochimique et morphologique des membranes élaborées par coulée-évaporation. Dans une première partie les températures caractéristique des oligomères, polymères, ionomères et les paramètres d'interactions Flory-Huggins avec différents solvants d'élaboration des membranes sont déterminés. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation des membranes obtenues par coulée-évaporation. L'impact de la structure chimique du polymère sur les propriétés et la morphologie des membranes est également discuté. Pour cela, les études sur les propriétés, thermique, thermomécanique et la perméabilité aux gaz ont été menées tant sur les copolymères fonctionnalisés que non fonctionnalisés. Une attention particulière a été portée à l'influence de la nature du solvant d'élaboration sur les propriétés d'hydratation, la conductivité ionique et la morphologie des membranes.

Après les conclusions générales, la description des protocoles expérimentaux de mesure et de mise en œuvre est abordée dans le dernier chapitre.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

I-	Introduction aux piles à combustible	9
II-	La Pile à combustible – Principe de fonctionnement	11
III-	La membrane polymère	13
III-1.	Les membranes à base d'ionomères perfluorosulfonés	15
III-1.1.	Morphologie et structure du Nafion	17
III-2.	Les polymères alternatifs au Nafion	24
III-2.1.	Les squelettes aromatiques de type poly(aryléther sulfone).....	27
III-2.2.	Les polysulfones sulfonés statistiques.....	28
III-2.3.	Polysulfones fonctionnalisés avec une fonction ionique greffée sur une chaîne latérale	36
III-2.4.	Copolymères aromatiques à blocs	45
III-2.5.	Copolymères aromatiques à blocs à chaîne pendante perfluorosulfonique	54
IV-	Bilan et conclusions.....	55

I- Introduction aux piles à combustible

L'utilisation des ressources fossiles pour la production d'énergie électrique et pour la propulsion des voitures est une des plus importantes causes de la pollution de l'environnement. La combustion des ressources fossiles libère dans l'atmosphère des gaz toxiques, qui sont responsables du réchauffement climatique et de la pollution dans les zones urbaines¹.

Le développement des dispositifs pour la production d'énergie renouvelable est donc de plus en plus une nécessité. Ainsi la pile à combustible est considérée comme une des alternatives les plus prometteuses.

La pile à combustible est un dispositif constitué par deux électrodes séparées par un électrolyte. Cette technologie offre plusieurs avantages² :

- Un rendement plus élevé que le moteur à combustion interne
- Pas d'émission de gaz toxiques dans le cas de la pile H_2/O_2
- Un assemblage modulaire qui permet d'adapter la puissance désirée
- De très faibles nuisances sonores par rapport au moteur à combustion interne

Selon la température de fonctionnement, les piles à combustible se différencient en deux catégories : les piles à combustible haute température et les piles à combustible basse température. Les piles à combustible haute température sont essentiellement les piles à oxyde solide (SOFC), les piles à carbonate fondu (MCFC), et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à combustible basse température, sont les piles à électrolyte alcalin (AFC), les piles à membrane polymère (échangeuse de protons, PEMFC) et les piles à méthanol direct (DMFC).

¹ L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *CHEM. PHYS. CHEM.*, **2000**,1,162-193

² F. Barbir, T. Gomez, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **1996**, 21, 891-901

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Dans le Tableau 1, sont résumées les différentes technologies existantes, leur électrolyte, et leur température de fonctionnement¹ :

Type de pile à combustible	Electrolyte	Transporteur de charge	Température de fonctionnement (°C)	Combustible	Efficacité électrique
AFC	KOH dans l'eau	OH^-	60-120	H_2 (pure)	35-55
PEMFC	Polymère	H^+	50-100	H_2	35-45
DMFC	Polymère	H^+	0-60	Méthanol	35-45
PAFC	Acide phosphorique	H^+	~220	H_2	40
MCFC	Carbonate de potassium et de lithium	CO_3^{2-}	~650	H_2 , CO, CH_4	>50
SOFC	Oxyde solide	O^{2-}	~1000	H_2 , CH_4	>50

Tableau 1 : Types de piles à combustible¹

Ce chapitre bibliographique est dédié aux PEMFC, et plus particulièrement aux membranes polymères échangeuses de proton. Tout d'abord, sera décrit le principe de fonctionnement de cette pile, et ensuite seront évoquées les propriétés et les caractéristiques les plus importantes des membranes polymères échangeuses de proton, existantes et en développement.

II- La Pile à combustible – Principe de fonctionnement

La pile à combustible à membrane polymère est essentiellement constituée par deux éléments :

- L'assemblage membrane – électrode (AME)
- Les plaques bipolaires

L'assemblage membrane-électrodes représente le cœur de la pile à combustible. Il est constitué par la membrane polymère qui est pressée entre les deux électrodes, la cathode et l'anode. Les plaques bipolaires accolées aux électrodes ont pour rôle de faciliter la diffusion des gaz comme H_2 et O_2 vers l'AME et de collecter les électrons. Leur fonction est également importante dans la gestion des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite. Le principe de fonctionnement est illustré dans la Figure 1.

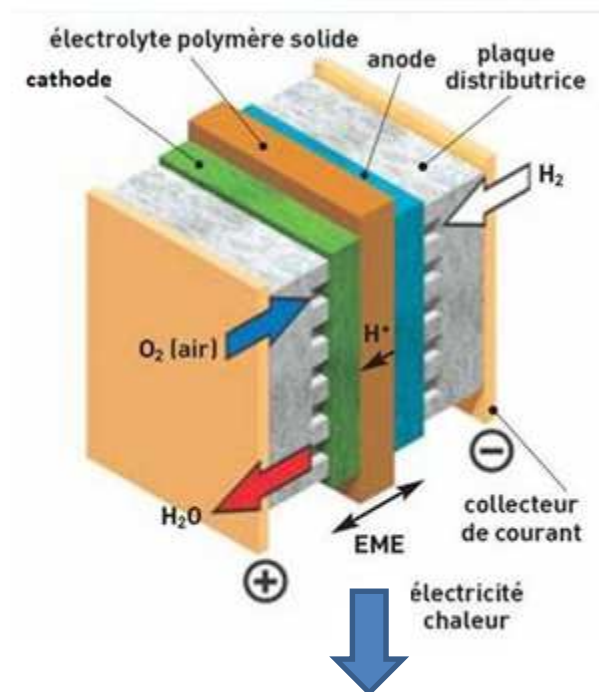
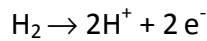


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

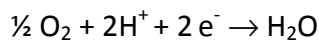
Chapitre 1 : Etude bibliographique

A l'anode est introduit de l'hydrogène qui est oxydé, produisant des protons et des électrons, selon la demi-réaction suivante :

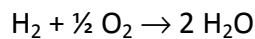


Les protons sont transportés vers la cathode à travers la membrane polymère et les électrons sont transférés via un circuit électrique externe.

La cathode est alimentée avec de l'oxygène (ou de l'air) qui est réduit en présence des protons et des électrons selon la demi-réaction suivante :



La réaction globale de fonctionnement de la pile à combustible à membrane polymère est donc la réaction d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène avec formation d'eau, et de chaleur :



Les électrodes, sièges des réactions d'oxydo-réduction, sont composées d'un catalyseur (généralement du platine) mélangé avec du carbone actif et d'un ionomère.

Le rôle du catalyseur est d'augmenter la cinétique des réactions d'oxydo-réduction. L'ionomère est nécessaire pour avoir une bonne adhérence entre l'électrode et la membrane polymère, pour faciliter le transfert des protons du grain de catalyseur vers la membrane côté anode et de la membrane vers le catalyseur côté cathode. Le transfert des protons se produit dans la zone dite de triple contact gaz / électrolyte / électrode qui est déterminant pour le bon fonctionnement de la pile^{1,3,4}. Enfin, l'électrode doit être aussi poreuse pour permettre le passage des gaz⁵. Une représentation schématique d'une électrode est donnée sur la Figure 2.

³ R.G. Rajendran, *MRS Bulletin*, **2005**, 30, 587-590

⁴ P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources*, **2001**, 102, 253

⁵ R. O'Hayre, D.M. Barnett, F. B. Prinz, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152 (2) A439-A444

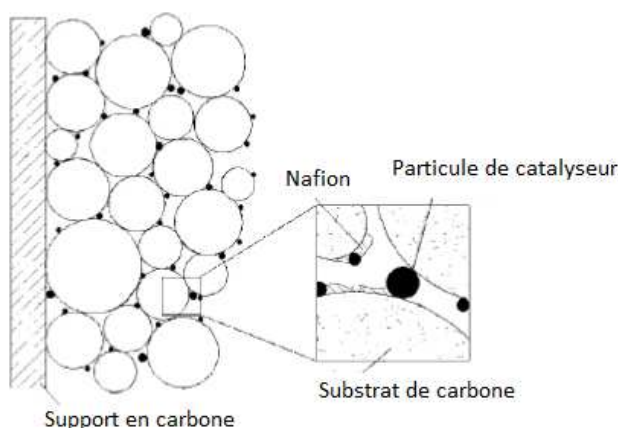


Figure 2 : Schéma type d'une électrode ¹

III- La membrane polymère

La membrane polymère est l'un des éléments clé de la pile à combustible. Les caractéristiques les plus importantes, requises par la membrane sont ³ :

- une bonne conductivité protonique
- une bonne tenue mécanique, pour séparer physiquement les deux compartiments (anodique et cathodique) de la pile
- une faible perméabilité aux gaz pour éviter que l'oxygène puisse arriver en contact direct avec l'hydrogène
- une bonne stabilité électrochimique
- une bonne stabilité thermique
- une bonne stabilité chimique notamment vis-à-vis des radicaux qui peuvent se former pendant le fonctionnement de la pile

L'environnement de la pile est très agressif : la présence constante d'oxygène, d'eau et de températures pouvant dépasser 100°C nécessitent des structures chimiques très stables. De plus, des radicaux libres, en particulier à la cathode, sont formés pendant le fonctionnement de la pile, espèces très agressives pour les matériaux organiques. Les propriétés attendues pour les membranes additionnées de l'agressivité du milieu limitent les structures des polymères compatibles avec l'application. Les structures perfluorées et aromatiques sont au cœur des recherches.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les membranes sont, dans leur grande majorité, constituées par des polymères qui possèdent des fonctions acides. Ces polymères sont généralement appelés ionomères. Les propriétés physico-chimiques de la membrane polymère dépendent : de la structure chimique du squelette ionomère, du type de fonction acide, de la capacité d'échange ionique (CEI). La CEI est un paramètre qui exprime la concentration en fonctions acides par gramme ou volume de polymère sec ($\text{meq.H}^+ / \text{g}$ ou $\text{meq. H}^+ / \text{unité de volume de polymère}$). La concentration des fonctions acides s'exprime aussi en masse équivalente (EW, gramme de polymère sec par mol de protons : $\text{g} / \text{mol H}^+$).

Une des propriétés les plus importantes d'une membrane PEMFC est la conductivité protonique. Elle dépend de plusieurs paramètres, dont la CEI, le type de fonction acide, le taux d'hydratation et la morphologie de la membrane. De façon très générale, on peut dire que la conductivité augmente avec la CEI de l'ionomère.

Différents types d'acide ont été greffés sur les squelettes polymères comme l'acide sulfonique (aliphatique, aromatique ou perfluoré), l'acide phosphonique ou l'acide sulfonimide. L'avantage d'utiliser une fonction ionique très acide consiste dans sa forte capacité de dissociation, permettant d'atteindre de fortes conductivités protoniques même pour des faibles taux d'hydratation. Dans ce contexte, les ionomères possédant des fonctions acides perfluoroalkylesulfoniques ($\text{pKa} \sim -6$)⁶ et acides arylsulfoniques ($\text{pKa} \sim -1$) sont plus étudiés par rapport aux fonctions acides alkylsulfoniques ($\text{pKa} \sim -0.25$)⁷.

Le taux d'hydratation de la membrane joue un rôle déterminant sur la dissociation des fonctions acides : pour obtenir une dissociation suffisante, une certaine quantité d'eau est nécessaire. Elle varie selon la structure et l'acidité de la fonction ionique. Le rôle des molécules d'eau dans la membrane est d'assurer à la fois la solvation/dissociation des fonctions acides et le transport des protons. Le transport des protons se produit à l'intérieur des canaux de la membrane contenant l'eau et les fonctions ioniques. L'ensemble de ces canaux, qui sont formés lors de l'hydratation du ionomère constitue la phase ionique de la membrane. Leur dimension et leur tortuosité influencent énormément la conductivité protonique de la membrane : les meilleures membranes en termes de conductivité sont les membranes nanostructurées dans lesquelles les phases ioniques et hydrophobes sont bien

⁶ S.J. Paddison, L.R. Pratt, T.A. Zawodzinski, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 6266

⁷ A.Telfah, G. Majer, K.D. Kreuer, M. Shuster, J. Maier, *Solid State Ionics*, **2010**, 181, 461-465

séparées et percolées. La morphologie d'une membrane est directement liée à la structure de l'ionomère et à la méthode d'élaboration. La compréhension de la relation structure/morphologie est un facteur essentiel pour le développement de membranes performantes.

Deux types de mécanisme de conduction des protons sont principalement décrits dans la littérature^{8,9,10,11} :

- Mécanisme véhiculaire : le proton est associé à une molécule d'eau formant un ion hydronium, qui migre à travers la membrane
- Mécanisme de Grotthuss : le proton se déplace d'un ion hydronium à une molécule d'eau, par rotation et réorganisation des liaisons hydrogène. L'environnement des molécules d'eau autour de l'ion hydronium crée des chemins continus de déplacement du proton.

III-1. Les membranes à base d'ionomères perfluorosulfonés

Le premier ionomère de cette famille a été développé par DuPont dans les années '60, commercialisé sous le nom de Nafion. Aujourd'hui, ce polymère est encore la référence pour les membranes de PEMFC. Ce ionomère, a été, au départ, développé pour être utilisé comme membrane séparatrice dans le processus chlore-soude pour la production de chlore et hydroxyde de sodium. En raison de ses excellentes propriétés, cette membrane a été utilisée par de nombreux groupes industriels comme par exemple General Electric en tant qu'électrolyte polymère dans la pile à combustible³. Le Nafion est un ionomère obtenu par polymérisation radicalaire entre le tétrafluoroéthylène et un monomère vinylique fluoré, possédant une chaîne latérale perfluorée, terminée par une fonction de type fluorure de sulfonyle. Après le processus de polymérisation, la fonction fluorure de sulfonyle est transformée en fonction acide sulfonique¹².

⁸ K.D. Kreuer, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**, 474-486

⁹ M.J.G. Jak, S. Raz, L.N.V. Rij, J. Schoonman, I. Riess, *Solid State Ionics*, **2001**, 143, 205-217

¹⁰ K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **2000**, 136-137, 149-160

¹¹ K.D. Kreuer, *Chem Mater*, **1996**, 8, 610-641

¹² J. Benziger, A. Bocarsly, M. J. Cheah, P. Majsztrik, B. Satterfield, Q. Zhao, *Struct. Bond.*, **2011**, 141, 85-113

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Aujourd'hui d'autres ionomères perfluorés de structure similaire à celle du Nafion sont disponibles commercialement comme par exemple le Flemion® (Asahi chemical Co Ltd), l'ionomère produit par 3M (3M inc), l'ionomère Gore Select® (Gore et associés Inc) et enfin la membrane Hyflon® produit par Solvay Solexis Inc. Ce dernier ionomère a une CEI plus forte que celle du Nafion, et une conductivité protonique plus élevée^{13,14,15}. Les structures de ces ionomères perfluorés sont montrées dans la Figure 3.

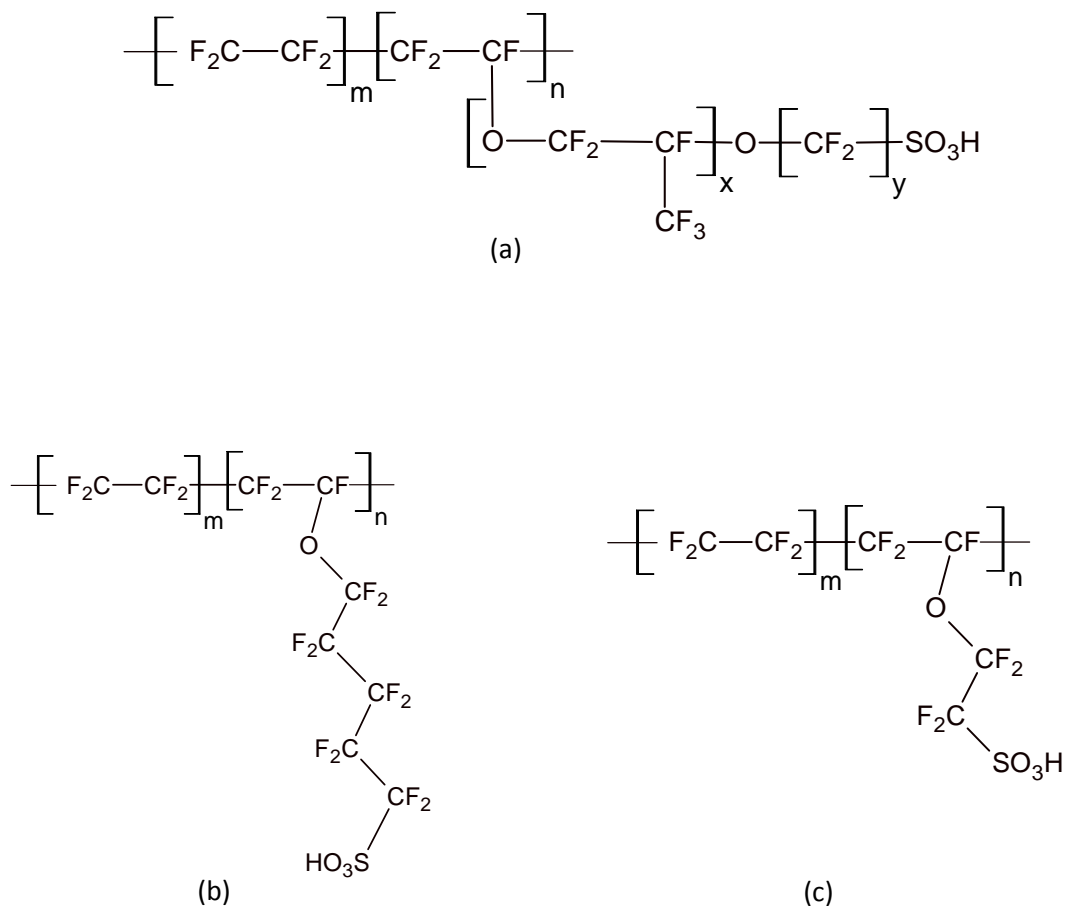


Figure 3 : (a) Structure du Nafion®; (b) Structure du ionomère 3M; (c) Structure de l'Hyflon ion®

¹³ B.R. Ezzel, W.P. Carl, W.A. Mod, US Patent 4358545, **1982**,

¹⁴ G.A. Eisman, *J. Power Sources*, **1990**, 29, 389-398

¹⁵ A.Ghielmi, P. Vaccarono, C. Troglia, V. Arcella, *J. Power Sources*, **2005**, 145, 108-115

Bien que des travaux concernant la membrane Hyflon ion[®] aient mis en évidence des performances en piles meilleures que celles de la membrane Nafion[®], cette dernière reste la membrane de référence.

III-1.1. Morphologie et structure du Nafion

Le Nafion[®] est un ionomère constitué par un squelette très hydrophobe de tétrafluoroéthylène sur lequel sont greffées des chaînes latérales de type perfluoroalkyléther, terminées par une fonction acide sulfonique. Cette combinaison d'un squelette très souple et très hydrophobe et de fonctions acides très hydrophiles permet la formation d'une morphologie très particulière¹² des membranes. De plus, la structure totalement perfluorée donne à ce matériau une inertie chimique et une stabilité électrochimique très élevées.

La morphologie du Nafion[®] a été beaucoup étudiée en utilisant plusieurs techniques spectroscopiques comme la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (respectivement SAXS et SANS) et la diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS).

Le spectre de diffusion du Nafion[®] sur une très large gamme de vecteur de diffusion a été mesuré par Rubatat¹⁶ et al. (Figure 4).

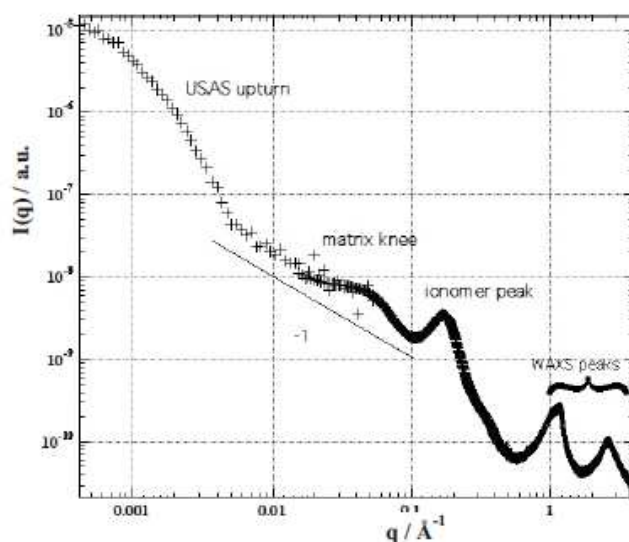


Figure 4 : Spectre du Nafion[®] mesuré par Rubatat et al¹⁶

¹⁶ L.Rubatat, Thèse Université Joseph Fourier, (Grenoble 1), 2003

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Le spectre de la Figure 4 est complexe, et caractérisé par des variations d'intensité traduisant l'organisation multi-échelle :

- Aux grands q (0.6 à 4 \AA^{-1} , WAXS), deux pics apparaissent, qui caractérisent l'organisation du matériau à l'échelle moléculaire. Le premier pic (3 \AA^{-1}) correspond à la distance entre 2 carbones de la chaîne fluorocarbonée. Le deuxième pic (1.2 \AA^{-1}) représente la distance entre les chaînes fluorocarbonées.
- Le pic ionomère est situé à $q \sim 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ (SAXS). Ce pic évolue en position et en intensité avec la teneur en eau. Il est lié à l'existence d'une séparation de phase hydrophobe / hydrophile à l'échelle nanométrique.
- La bosse qui se trouve autour de $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ est appelée pic "matrice". Elle est corrélée au degré de cristallinité du Nafion. Elle est située dans une zone où l'intensité diffusée varie en q^{-1} , ce qui est typique d'un facteur de forme d'objets cylindriques.
- La remontée aux petits angles ($q < 5.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, USAXS) est intense et traduit une structuration à l'échelle $> 10 \text{ nm}$. Elle peut être analysée à l'aide d'un modèle de fluctuation de densité, et correspond à l'existence de domaines de grande taille (1000 \AA).

La position q_{\max} d'un pic caractéristique est liée à la distance de Bragg selon la relation suivante : $d = 2\pi / q_{\max}$. d est la distance de corrélation moyenne entre les objets diffusants à l'échelle considérée. Dans le cas du pic ionomère du Nafion®, d est interprétée comme la distance de séparation moyenne entre deux domaines ioniques ou entre deux agrégats hydrophobes, suivant les modèles.

Sur la base des mesures de diffusion des rayons X et des neutrons, plusieurs modèles morphologiques ont en effet été proposés dans la littérature. Le premier a été proposé par Gierke¹⁷ et al dans les années '80. Il décrit le polymère Nafion® comme une matrice perfluorée dans laquelle les ions s'agrègent en "clusters" sphériques. Le pic ionomère représente alors la corrélation entre domaines ioniques sphériques, avec un diamètre moyen des "clusters" de l'ordre de quelques dizaines d'angströms (Figure 5).

¹⁷ K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535-4585

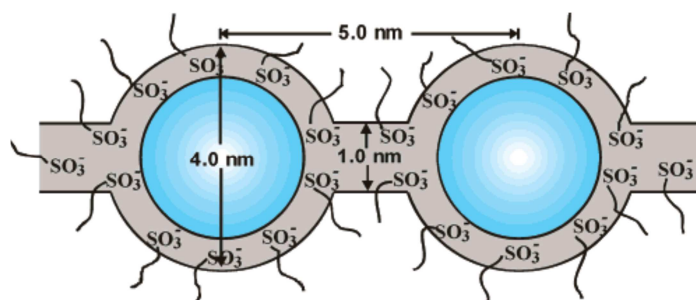


Figure 5 : Morphologie du Nafion selon Gierke et al.¹⁷

Le déplacement du pic ionomère avec l'hydratation permet de déduire que le diamètre des "clusters" augmente quand la membrane gonfle. Les auteurs ont alors postulé que les "clusters" ioniques se regroupent lors de l'absorption d'eau. A forte hydratation, ces "clusters" ioniques sont reliés entre eux par des canaux d'environ 10 Å de diamètre, ce qui permet le passage des protons et assure ainsi la conductivité de la membrane. Cependant, aucune donnée expérimentale n'a pu mettre en évidence l'existence de tels canaux¹⁸. Ce modèle est très utilisé bien qu'il ait souvent été remis en cause depuis son apparition. Par exemple, les résultats de spectrométrie infrarouge obtenus par Falk¹⁹ ne sont pas compatibles avec le modèle de Gierke. Falk a estimé que les agrégats ioniques sont soit de plus petite taille que ce qu'indique Gierke, soit non sphériques, contrairement à ce que propose ce dernier¹⁹.

En fait, dans son modèle, Gierke n'a pas pris en compte le fait que les chaînes pendantes sont reliées à un même squelette perfluoré. Or, la présence de ce squelette influe sur l'organisation des chaînes pendantes. Les désaccords sur le caractère sphérique ou non des domaines ioniques, et sur la taille des "clusters", viennent probablement de cette approximation.

En 1997, Litt et al.²⁰ ont proposé une structuration de type lamellaire. L'eau est alors adsorbée par des micelles hydrophiles séparées par des lamelles hydrophobes. Haubold et al.²¹ ont proposé une structure similaire en 2001, à partir de résultats issus de la diffusion des rayons X aux petits angles. Les spectres de diffusion ont été ajustés avec succès à l'aide d'un modèle dont l'élément de base est un sandwich composé de l'eau d'hydratation entourée de

¹⁸ G. Gebel, *Polymer*, **2000**, 41, 5829-5838

¹⁹ M. Falk, *Can. J. Chem*, **1980**, 58, 1495-1501

²⁰ M.H. Litt *Polym. Prepr.*, **1997**, 38, 80

²¹ H.G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 1559

deux zones composées chacune de la chaîne fluorocarbonée, des chaînes pendantes et des groupes ioniques.

Un nouveau modèle a été proposé en 2002 par Gebel, Diat et Rubatat, à partir de l'analyse de spectres SANS et SAXS obtenus pour des dispersions très diluées de Nafion^{®23}, ainsi que la mesure du spectre du Nafion[®] sur une très large gamme de vecteurs de diffusion, imposant des contraintes supplémentaires pour la description multi-échelle de la structure. Les auteurs ont proposé l'existence d'agrégats de polymère entourés d'eau. En particulier, ces agrégats ont une forme allongée et le solvant (l'eau) n'est pas confiné dans des domaines ioniques mais forme une phase continue de solvation autour des agrégats hydrophobes (Figure 6^{22,23}). A l'échelle nanométrique, les chaînes fluorocarbonées sont regroupées en rubans de diamètre 10 Å, les groupes ioniques étant situés à la surface des rubans de chaînes. La distance entre rubans est de 40 Å et augmente avec l'hydratation. Ces rubans sont organisés sur des tailles caractéristiques de 800 Å à l'intérieur de domaines localement anisotropes. Les domaines forment une structure désordonnée à l'échelle micrométrique.

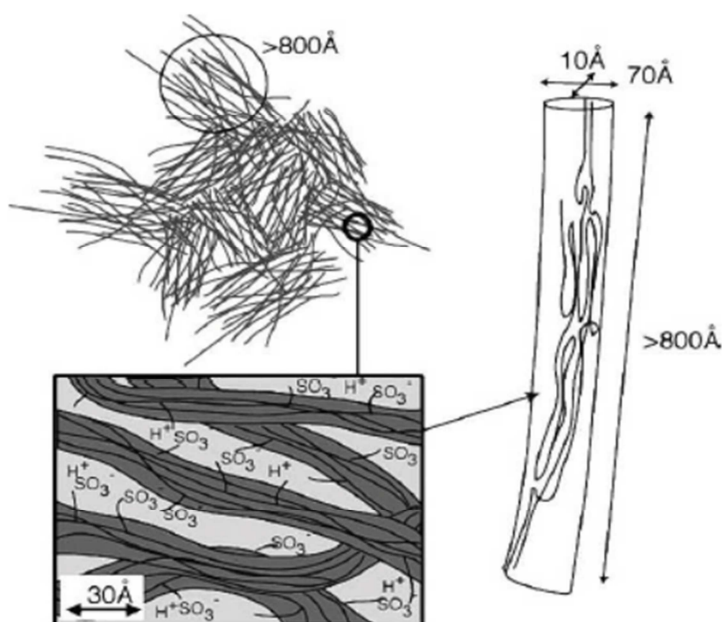


Figure 6 : Morphologie du Nafion selon Gebel et al²² à différentes échelles. Modèle dit des « rubans » agrégés en « bundles ».

²² G. Gebel, O. Diat, *Fuel cells*, **2005**, 5, 261-276

²³ L. Rubatat, G. Gebel, and O. Diat, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7772-7783

Selon Rubatat¹⁶ les zones cristallines du Nafion® sont disposées le long des rubans et leur corrélation spatiale donne naissance au pic « matrice ». Cette hypothèse a été aussi proposée par Moore et al.²⁴ suite aux études par SAXS de membranes de Nafion® étirées.

Très récemment, le modèle connu sous le nom de Cylindres Parallèles a été proposé par Schmidt-Rohr et Chen²⁵ (Figure 7). Les auteurs ont développé un algorithme pour simuler les profils des pics caractéristiques de diffusions des neutrons et des rayons X de Nafion® mesurés par Rubatat et al.²³. Dans leur modèle, les fonctions ioniques s'auto-organisent sous forme des canaux de diamètre 2.4 nm (à un taux de gonflement volumique de 20%). Le transport des protons se produit à l'intérieur de ces canaux hydratés, qui sont insérés dans la matrice polymère continue et disposés parallèlement les uns aux autres. Les chaînes hydrophobes sont organisées sous la forme de cristallites (~10% en volume).

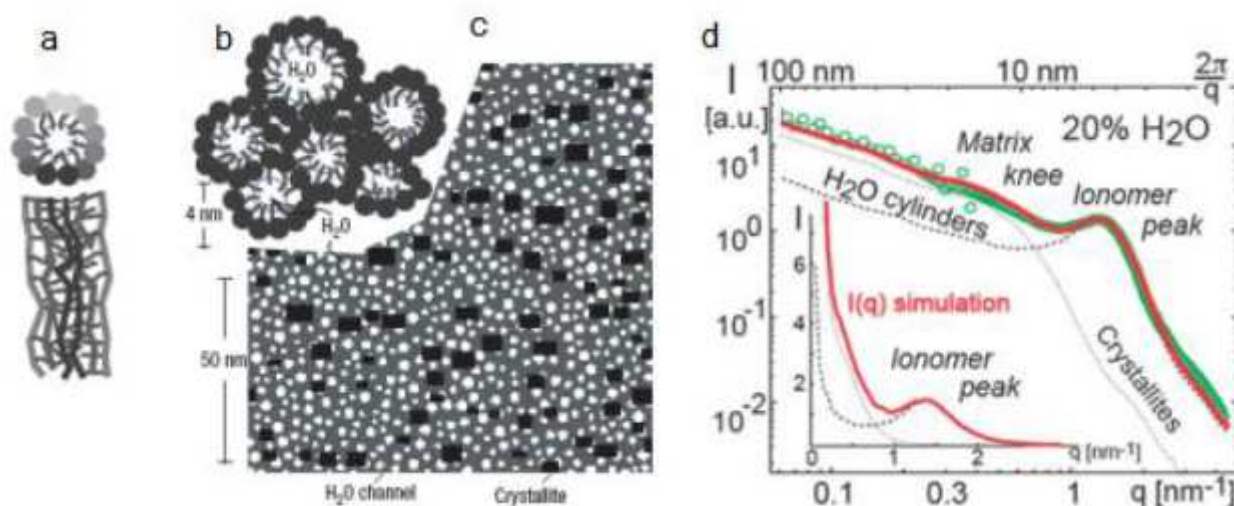


Figure 7²⁵ : Illustration du modèle composé de cylindres d'eau proposé par Schmidt-Rohr et al. (a) Sections transversale et longitudinale d'une micelle inverse ayant les chaînes hydrophobes à l'extérieur et les groupes acides sulfoniques à l'intérieur ; (b) empilement hexagonal des micelles inverses ; (c) section transversale du système qui montre les canaux d'eau en blanc, les cristallites de Nafion® en noir et la phase amorphe du Nafion® en gris ; (d) Spectres de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q ; Les données expérimentales de Rubatat et al sont en vert, la courbe du modèle est en rouge pour le Nafion® contenant 20% d'eau.

²⁴ J.K.Park, J.Li, G.M. Divoux, L.A. Madsen, R.B. Moore, *Macromolecules*, **2011**, 44, 5701-5710

²⁵ K.Schmidt-Rohr, Q.Chen, *Nat. Mater*, **2008**, 7, 75

Le modèle élaboré par Schmidt-Rohr et Chen est presque le négatif du modèle de Rubatat. Il pose quelques problèmes. Notamment, la connectivité entre les cylindres ioniques, nécessaire pour l'établissement de chemins continus de diffusion, n'est pas décrite. Le gonflement des cylindres avec l'hydratation n'est pas non plus explicité : la géométrie en micelles directes (eau dans polymère) n'est pas compatible avec les expériences de SANS de Rubatat et al.²³ qui ont conduit à l'observation d'une couronne de contre-ions condensés à la surface externe d'objets diffusants. Enfin, la teneur en eau utilisée par Schmidt-Rohr et Chen pour analyser les spectres de Rubatat est erronée, comme mis en évidence récemment par Kreuer et al.²⁶. Schmidt-Rohr n'a utilisé qu'un seul profil de diffusion, or le résultat obtenu est très dépendant du taux d'hydratation de la membrane, lequel n'est pas considéré comme variable dans la simulation (les variables considérées sont la taille et la concentration des cristallites). Kreuer et Portale²⁶ ont revisité en 2013 la structure du Nafion® et proposé une morphologie lamellaire (Figure 8). Ils ont utilisé un algorithme très similaire à celui de Schmidt-Rohr, et obtenu un bon ajustement des données de diffusion de rayonnement, avec cette fois comme paramètre une quantité d'eau beaucoup plus faible par rapport à la quantité expérimentale. L'évolution du pic ionomère avec la fraction volumique d'eau a été étudiée. La distance de corrélation associée à la nanoséparation de phase présente une dépendance linéaire avec une pente proche de -1, comme observé précédemment par Gebel²⁷. Ce comportement est caractéristique de structures bidimensionnelles comme les structures lamellaires.

²⁶ K.D.Kreuer, G. Portale, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 5390-5397

²⁷ G.Gebel, *Polymer*, **2000**, 41, 5829-5838

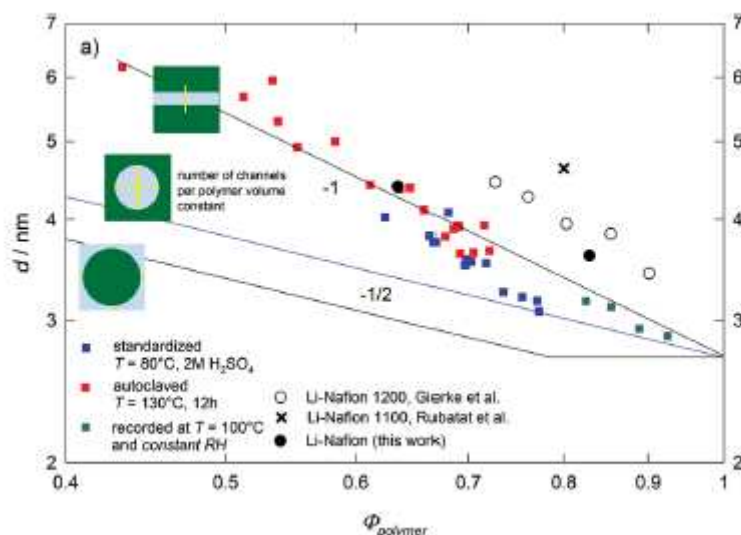


Figure 8 : Evolution de la distance de corrélation du pic ionomère pour le Nafion117® en fonction de la fraction volumique de polymère et représentation schématique des différentes morphologies correspondant aux différents régimes de dilution²⁶.

En conclusion, la forme, la taille et la distribution des domaines ioniques dans le Nafion® est encore une question ouverte. De nombreuses études par des méthodes de simulations numériques, tout-atome ou coarse-grainées²⁸, ont aussi été menées sur les membranes PFSA pour caractériser la séparation de phase, les interactions charge-ions et la distribution de l'eau. Les travaux récents de Knox et al.²⁹ et Paddison et al.³⁰ soulignent qu'il est impossible de discriminer les modèles structuraux seulement sur la base de la mesure d'un pic de corrélation large comme le pic ionomère.

Toutefois, les nombreuses études expérimentales et théoriques effectuées sur la morphologie du Nafion® parviennent à quelques conclusions consensuelles sur les propriétés essentielles du matériau :

- 1) Les membranes des ionomères de type Nafion® sont caractérisées par une nano-séparation entre une phase hydrophobe perfluorée et une phase ionique contenant les groupes acide perfluorosulfoniques.

²⁸ K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, Z. Liu, S. Otsuka, K. Akizuki, M. Abe, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 204702-10

²⁹ C.K. Knox, G.A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 3205

³⁰ D. Wu, S.J. Paddison, J.A. Elliott, *Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 284-293

- 2) Les domaines ioniques hétérogènes sont organisés dans des réseaux multi-connectés qui sont percolés à fort taux d'hydratation.
- 3) La structuration à plus grande échelle du matériau et la localisation des cristallites reste globalement méconnus, et inaccessibles aux simulations numériques.

III-2. Les polymères alternatifs au Nafion

Les avantages principaux des membranes à base de Nafion (et en général des polymères analogues), sont des conductivités protoniques élevées et une grande durée de vie dans les conditions de fonctionnement de la pile basse température. L'inconvénient le plus important de ce type d'ionomères est lié à la température à laquelle ils peuvent être utilisés dans la pile, qui doit être inférieure à 100°C ³¹. Au delà, les performances de ces électrolytes en termes de conductivité protonique et de propriétés mécaniques diminuent drastiquement, à cause probablement de changements morphologiques et de l'assèchement de la membrane. Une température si faible de fonctionnement de la pile est à l'origine des principaux problèmes technologiques de ce dispositif, empêchant son développement. Les problèmes technologiques les plus importants sont :

1) La gestion de l'eau au sein de la pile

Si on s'intéresse aux demi-équations redox présentées précédemment, on note la formation d'eau à la cathode lors de la production d'énergie. De plus, on sait que la mobilité du proton de l'anode à la cathode à travers la membrane implique un transport assuré par des molécules d'eau. Ces molécules d'eau migrent donc vers la cathode (osmotic drag) provoquant un assèchement de la membrane côté anode et un possible noyage de la membrane côté cathode, accentué par la formation d'eau à la cathode. Sur le long terme, ce phénomène induira des tensions dans la membrane, et elle perdra en efficacité, d'où la nécessité d'évacuer l'eau excédentaire et d'autre part, d'humidifier les gaz afin d'éviter l'assèchement de la membrane. Ce type de dispositif est très encombrant surtout dans l'espace restreint d'une automobile^{32,33}

³¹ S.Bose, T.Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K.-T. Lau, J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 813-843

³² R. Mosdale, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta.*, **1995**, 40, 413-421.

³³ P. Boillat, D. Kramer, Seyfang B.C., G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinihara, *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10, 546-550

2) La gestion thermique

Malgré un bon rendement électrique une PEMFC dissipe environ 50% de l'énergie totale sous forme de chaleur. Or la membrane de Nafion® n'est conductrice qu'à l'état hydraté, à des températures inférieures à 80°C. Aucun système de refroidissement adapté au véhicule électrique n'est capable de dissiper la chaleur produite par une PEMFC de plusieurs dizaines de kW tout en maintenant la température en-dessous de 80°C^{32,33}. Par contre, une élévation de la température de fonctionnement de la PEMFC autour de 110°C permet une gestion thermique avec un radiateur adapté au véhicule électrique.

3) Pureté de l'hydrogène

La pile à combustible nécessite de l'hydrogène très pur afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs à base de platine. Un hydrogène très pur peut être produit par électrolyse de l'eau, mais cette voie n'est pas viable du point de vue énergétique. L'hydrogène est également produit à partir des hydrocarbures ou des alcools, mais il contient alors des traces de CO, qui est nécessaire d'éliminer via des processus physico-chimiques coûteux^{34,35,36}.

Si une augmentation de la température de fonctionnement à plus de 100°C permet une nette amélioration de la gestion de l'eau, (qui sera présente seulement sous forme de vapeur), et de la gestion thermique, elle permet également d'augmenter la tolérance du catalyseur au CO, éliminant le problème de la purification de l'hydrogène. De plus, la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes est plus rapide à haute température^{37,38,39}. Les membranes de type Nafion® peuvent être utilisées pour des températures supérieures à 80°C, mais en utilisant des gaz avec un taux d'humidification très élevé et sous une pression de 4 bars ce qui d'un point de vue énergétique n'est plus acceptable. La recherche s'oriente donc de plus en plus vers la synthèse et le développement de nouvelles membranes ionomères susceptibles de répondre aux exigences

³⁴ K. Ledjeff-Hey, V. Formanski, T. Kalk, J. Roes, *J. Power Sources*, **1998**, 17, 199

³⁵ P. Costamagna, *J. Power Sources*, **2001**, 102, 242–252

³⁶ J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.*, **2001**, 25, 695-713

³⁷ Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A1599-1605

³⁸ H.P. Dhar, L.G. Christner, A.K. Kush, H.C. Maru, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 1574-1582

³⁹ G. Xiao, Q.F. Li, A.H. Hans, N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 2890-2893

Chapitre 1 : Etude bibliographique

de fonctionnement d'une pile à combustible qui fonctionne à des températures supérieures à 100°C, en condition de faible hydratation.

Les ionomères aromatiques sont l'une des alternatives. Plusieurs classes d'ionomères aromatiques ont été étudiés parmi lesquelles on peut citer les polyéthesulfones (PES), les polyétheréther cétones (PEEK)^{40,41,42,43,44,45,46}, les polybenzimidazoles (PBI)^{47,48,49,50,51,52}, les polyimides (PI)^{53,54,55,56,57,58}, les poly(phénylquinoxalines) (PPQ)⁵⁹, les polyphénylène oxydes (PPO)^{60,61,62}, les polyphénylène sulfides (PPS).⁶³

Parmi les différents ionomères aromatiques, les polysulfones sulfonés ont été largement étudiés. Dans la suite de ce chapitre, seront présentées et discutées principalement les caractéristiques de cette importante classe d'ionomères, à laquelle appartiennent les ionomères étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse.

⁴⁰ B.Lakshmanan, W. Huang, D. Olmeijer, J.W. Weidner, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2003**, 6 (12) A 282-A285

⁴¹ G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 73-81

⁴² J. Rozière, D.J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2003**, 33, 503-555

⁴³ G. Maier, J. Meier-Haack, *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 216, 1-62

⁴⁴ P.Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K Wang, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 229, 95

⁴⁵ C. Zhao, X. Li, H. Lin, K.Shao, H. Na, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108, 671-680

⁴⁶ Y. Chen, R. Guo, C.H. Lee, M. Lee, J.E. McGrath, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2012**, 37 6132-6139

⁴⁷ J.Jouanneau, R. Mercier, L. Gonon, G. Gebel, *Macromolecules*, **2007**, 40, 983-990

⁴⁸ D.C Villa, S. Angioni, E. Quartarone, P.P. Righetti, P. Mustarelli, *Fuel Cells*, **2013**, 13, 98-103

⁴⁹ J.A. Mader, B.C. Benicewicz, *Fuel Cells*, **2011**, 11,(2) 222-237

⁵⁰ Ng Fei-Fei, J. Péron, D.J. Jones, J. Rozière, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2011**, 49 2107 – 2117

⁵¹ G. Wang, G. Xiao, D. Yan, *J. Membr. Sci.* **2011**, 369, 388-396

⁵² J.A. Mader, B.C. Benicewicz, *Macromolecules*, **2010**, 43 6706 - 6715

⁵³ Y.Y. Otoo, K. Tanaka, K.I. Okamoto, *Polym. J.*, **2006**, 38(3), 197-219

⁵⁴ B.R. Einsla, Y-I Hong, Y.S. Kim, F. Wang, N. Gunduz, J.E. McGrath., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* , **2004** 42, 862 – 874

⁵⁵ H.Zhou, K. Miyatake, M. Watanabe, *Fuel Cells*, **2005**, 5 2

⁵⁶ H-S Lee, A.S. Badami, A. Roy, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2007**, 45, 4879-4890

⁵⁷ J.Saito, M. Tanaka, K.Miyatake, M. Watanabe *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2010**, 48, 2846 – 2854

⁵⁸ K. Miyatake, T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2008**, 46, 4469 – 4478

⁵⁹ F. Gong, N. Li, S. Zhang, *Polymer* 50 2009, 6001 – 6008

⁶⁰ Z.Zhang, L.Wu, T. Xu, *J. Membr. Sci.*, **2011**, 373, 160-166

⁶¹ M. Ingratta, E.P. Jutemar, P.Jannasch, *Macromolecules*, **2011**, 44, 2074–2083

⁶² S.Yang, C. Gong, R. Guan, H. Zou, H. Dai, *Polym. Adv. Technol.*, **2006** 17 360 -365

⁶³ M. Schuster, C. C. de Araujo, V. Atanasov, H. T. Andersen, K.D. Kreuer, J. Maier, *Macromolecules*, **2009**, 42, 3129-3137

III-2.1. Les squelettes aromatiques de type poly(aryléther sulfone)

Les polysulfones présentent une combinaison de propriétés remarquables comme d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques, une bonne stabilité chimique et électrochimique. Certains de cette famille de polymères sont fabriqués industriellement comme par exemple l'Udel® et le Radel® Solvay ou encore le (PES) Veradel®^{64,65,66}. Leurs structures chimiques sont représentées sur la Figure 9 :

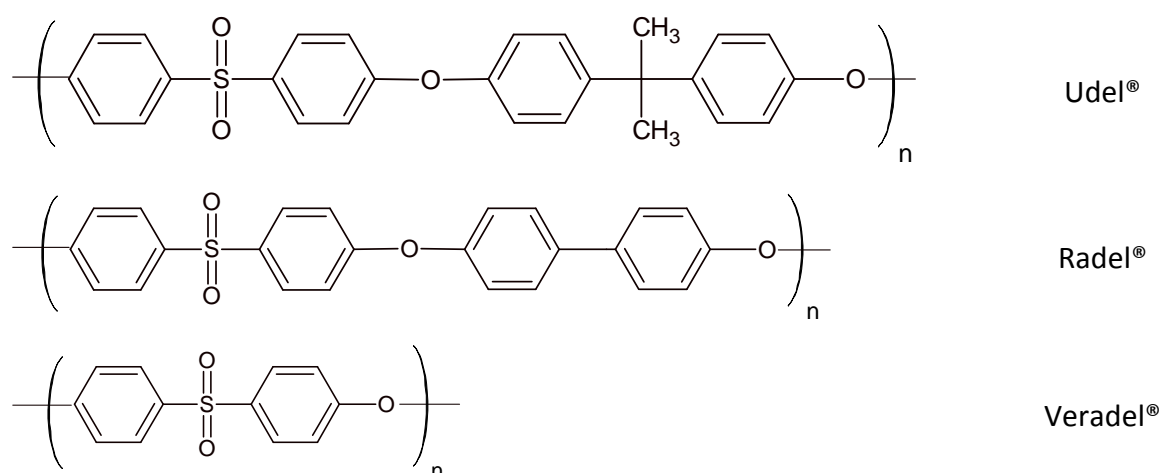


Figure 9 : Structures des poly(aryléthersulfones) et polyéthersulfone⁶⁵

Quelques propriétés importantes de ces polysulfones sont données dans le Tableau 2.^{65,66}

	Radel®	Udel®	Veradel®
Module de Young (MPa)	2300	2480	2650
Tg (°C)	220	185	220
Td 5% * (°C)	531	502	506
Résistance chimique à une solution aqueuse de HCl à 20%**	E	E	E
Résistance chimique a solution aqueuse de NaOH à 10%**	E	E	E

* Td5% : température de dégradation à laquelle il y a une perte de poids du 5% sous air ; ** immersions pour 7 jours à température ambiante. E : excellent

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des poly(aryléther sulfones) et polyéthersulfones

Comme il est montré dans le Tableau 2 les propriétés de ces polymères varient légèrement selon la composition de la chaîne aromatique. La liaison diphenyle éther confère une

⁶⁴ Radel User guide Solvay Solexis

⁶⁵ Polysulfones User Guide Solvay Solexis

⁶⁶ P.T. McGrail, *Polym. Int.*, **1996**, 41, 103

certaine flexibilité à la chaîne aromatique, grâce à la faible barrière énergétique de rotation de cette liaison. Le groupe sulfone (SO_2) dont l'atome de soufre est dans son état d'oxydation le plus élevé donne une très bonne stabilité thermo-oxydative à ces polymères. La présence du groupe isopropyle, ajoute une flexibilité à la chaîne aromatique qui a pour effet de réduire la température de transition vitreuse (T_g)⁶⁵. Ces polymères sont plus stables chimiquement que d'autres polymères aromatiques comme les polycarbonates, les polyesters, et les polyétherimides qui contiennent des groupes facilement hydrolysables dans des milieux agressifs comme les solutions aqueuses basiques ou acides. Ils sont pour certains solubles dans des solvants organiques aprotiques comme le dichlorométhane, le diméthylacétamide etc. Ils sont aussi facilement modifiables chimiquement⁶⁵. L'ensemble de ces propriétés peut donc expliquer l'intérêt porté à cette famille de polymère pour développer des ionomères alternatifs au Nafion® comme électrolytes pour les piles à combustible. La synthèse des polysulfones est en général, effectuée en utilisant une réaction de substitution nucléophile aromatique⁶⁶ (Figure 10).

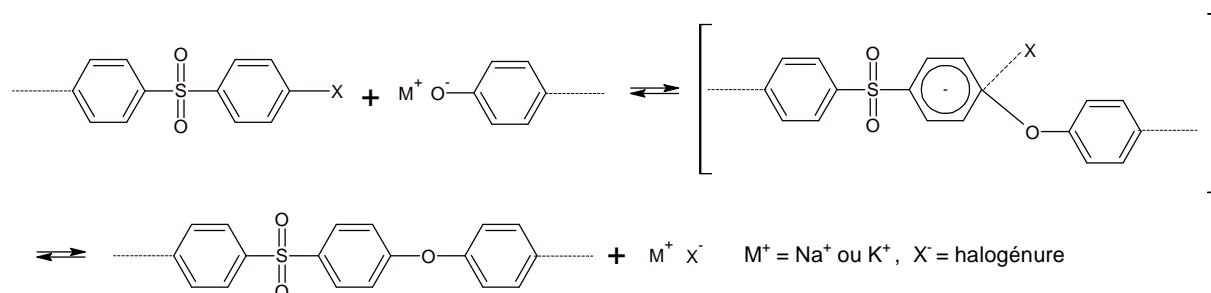


Figure 10: Polycondensation par substitution nucléophile aromatique⁶⁶

III-2.2. Les polysulfones sulfonés statistiques

Les polysulfones sulfonés (Figure 11) représentent une des premières classes d'ionomères décrits dans la littérature. Une des voies de synthèse de ces ionomères consiste à greffer la fonction acide sulfonique sur la chaîne principale par post modification d'un polymère commercial. Le greffage de fonctions acides sulfoniques en utilisant des agents de sulfonation tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorosulfurique et le chlorosulfonate de triméthylsilyle, concerne les noyaux aromatiques favorables aux réactions électrophiles. Ainsi les motifs acides sulfoniques se greffent exclusivement en ortho des motifs diphényle éther de la chaîne. Certains agents comme l'acide sulfurique et l'acide chlorosulfurique

peuvent donner des réactions secondaires qui engendrent des dégradations de la chaîne macromoléculaire^{67,68,69,70,71,72}. Le taux de greffage varie selon les conditions expérimentales utilisées⁷⁰. La conductivité protonique de ces ionomères est de l'ordre de 10 mS/cm et 30 mS/cm à 20°C et 100% d'humidité relative pour une CEI respective de 1.1 et 1.4 meq.H⁺ / g⁷⁰.

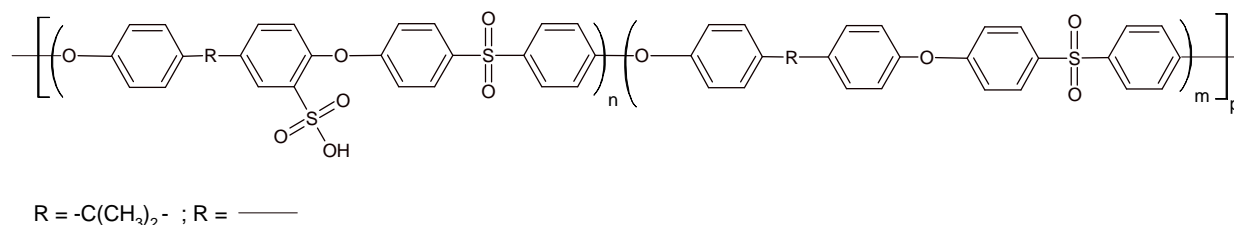


Figure 11: Structure type d'un polysulfone sulfoné par post-modification

La sulfonation par un autre procédé de postmodification a été envisagée qui comprend plusieurs étapes : une réaction de métallation des noyaux aromatiques de la chaîne en utilisant le butyllithium suivie par une réaction de sulfination (réaction avec l'anhydride sulfureux) et enfin l'oxydation de la fonction sulfinat pour donner une fonction acide sulfonique (Figure 12). Par cette méthode, la fonction acide est en position ortho du motif sulfone. Il a été observé que les stabilités thermiques et à l'hydrolyse étaient meilleures que celles d'un polysulfone présentant des fonctions acides greffées sur les carbones aromatiques en ortho du pont éther^{73,74,75,76,77,78}. La température de dégradation (Td) d'un polysulfone sulfoné ayant les groupes acides en position ortho par rapport à l'oxygène est d'environ 200°C, alors qu'elle est de 285°C⁷⁹ pour le polysulfone sulfoné avec les fonctions

⁶⁷ H.S. Chao, D.R. Kesly, US Patent 462500 **1986**

⁶⁸ A. Dyck, D.Fritsch,S.P. Nunes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 2820

⁶⁹ P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D.Foscallo, C. Poissonon, J.-Y. Sanchez, *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 59

⁷⁰ F. Lufrano,I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, *Solid State Ionics*, **2001**, 145, 47

⁷¹ F. Lufrano, G. Saquadrito, A. Patti, E. Passalacqua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 1250

⁷² C.Iojoiu, P.Genova-Dimitrova, M.Maréchal, J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 4789-4801

⁷³ M.D. Guiver, O. kutowy J.W. Apsimon, DE 3636854, A1 **1987**

⁷⁴ M.D. Guiver, J.W. Apsimon, *J. Polym. Sci. Part C : Polym let.*, **1988**, 26, 123

⁷⁵ Y. Nagase, A. Naruse, K. Matsui, *Polymer*, **1989**, 60, 1931

⁷⁶ J.A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 3

⁷⁷ P. Jannasch, *Fuel Cells*, **2005**, 5, 250-260

⁷⁸ F.Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. Mc Grath, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 197, 231-242

Chapitre 1 : Etude bibliographique

acides greffées en ortho du groupe sulfone voire 290°C avec les groupes acides en méta du motif sulfone⁷⁹. Cependant, on ne peut pas imaginer d'utiliser un tel procédé de synthèse à l'échelle industrielle compte tenu des conditions de synthèse très contraignantes.

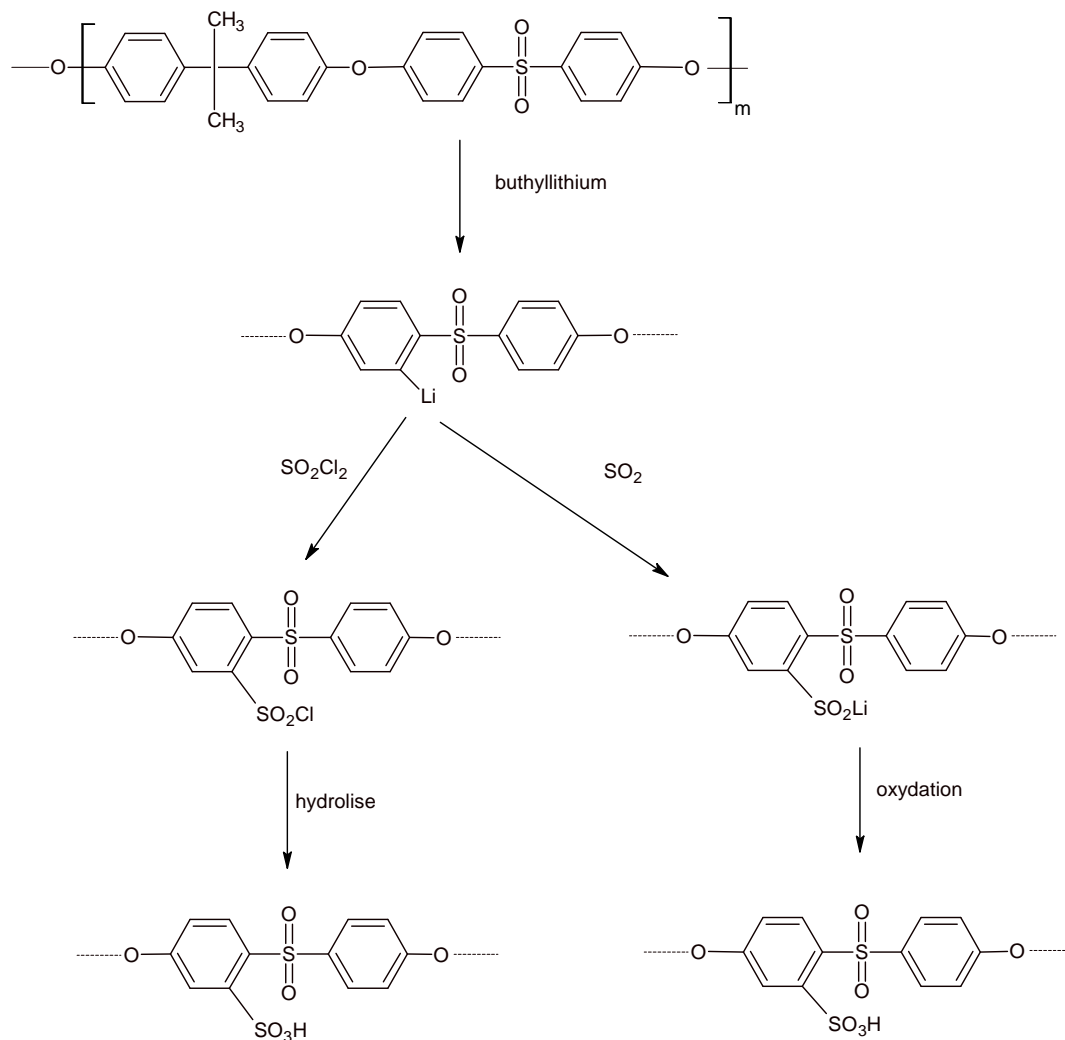


Figure 12 : Structure du poly(aryléther sulfone) sulfoné⁷⁷

Une autre approche de synthèse pour l'obtention d'un polysulfone statistiquement sulfoné est la polycondensation de monomères préalablement fonctionnalisés (Figure 13).

⁷⁹ D.Xing, J.Kerres, *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, 17, 591-597

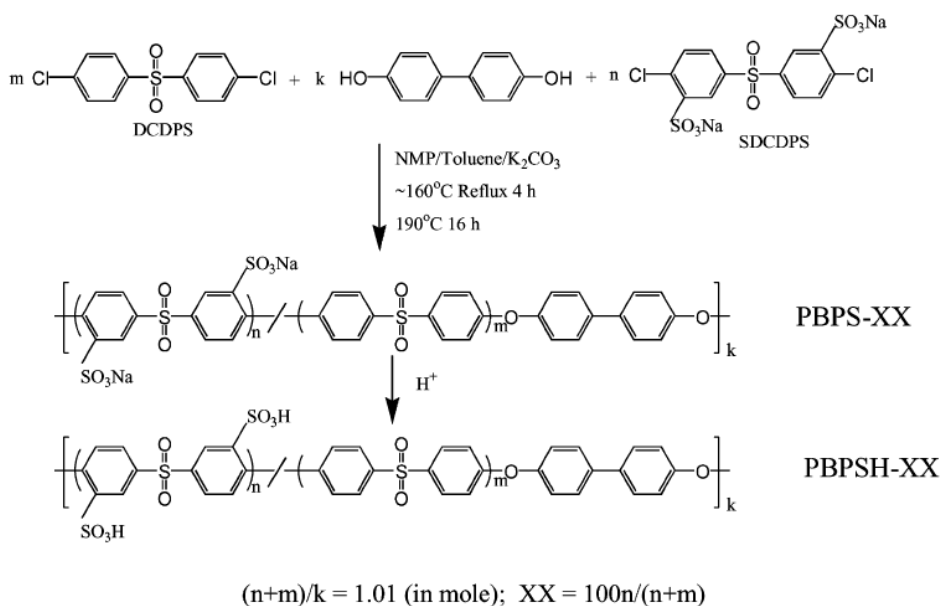


Figure 13 : Structure d'un poly(aryl ether sulfone) sulfoné obtenu par polycondensation d'un monomère sulfoné⁸⁰

L'avantage de cette méthode est la possibilité de contrôler le taux de sulfonation du polymère en fixant la quantité de monomère fonctionnalisé. Avec ce type de polysulfone sulfoné, la conductivité protonique mesurée à température ambiante dans l'eau, varie de façon linéaire avec l'augmentation de la CEI. Plus précisément, elle est de 8 mS/cm pour le polymère avec une CEI de 0.40 meq.H⁺/g et de 170 mS/cm pour le polymère ayant une CEI de 2.42 meq.H⁺/g. La conductivité protonique du Nafion117® (0.91 meq.H⁺/g) mesurée dans les mêmes conditions, est de 120 mS/cm⁸⁰.

De façon générale les polymères aromatiques fonctionnalisés de manière statistique présentent une conductivité protonique beaucoup plus faible que celle du Nafion117® pour une même capacité d'échange ionique. Kreuer et al.^{81,82} ont étudié les propriétés de transport de certains polymères aromatiques sulfonés et les ont comparées avec celles du Nafion117®. Le lien entre l'évolution de la morphologie de la membrane et le coefficient de diffusion de l'eau, en fonction du taux de gonflement, a été étudié. Ces études montrent que la différence de conductivité entre le Nafion117® et les polymères aromatiques est due principalement à la morphologie des membranes et à la forte différence d'acidité des

⁸⁰ F.Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 197, 231-242

⁸¹ K.D. Kreuer, *J. Membrane Sci.*, **2001**, 185, 29-39

⁸² M. Ise, K.D. Kreuer, A. Fuchs, *J. Phys IV France*, **2000**, 10, 279-281

Chapitre 1 : Etude bibliographique

fonctions ioniques : la fonction perfluorosulfonique du Nafion117® présente un $pK_a \sim -6$, alors que la fonction arylsulfonique présente un $pK_a \sim -1$ ⁸¹.

La morphologie des membranes des ionomères aromatiques sulfonées est caractérisée par une plus faible séparation de phase entre les domaines hydrophiles et les domaines hydrophobes par rapport au Nafion117® pour essentiellement deux raisons⁸¹ :

- 1) la plus forte rigidité de la chaîne aromatique⁸¹
- 2) la plus faible acidité (et en conséquence la plus faible polarité) de la fonction acide arylsulfonique par rapport à la fonction acide perfluorosulfonique et la plus faible hydrophobicité du squelette aromatique par rapport à la chaîne en PTFE du Nafion117®⁸¹.

En conséquence de cette plus faible séparation de phase, les ionomères aromatiques sont caractérisés par des domaines ioniques plus tortueux et plus étroits. Une représentation schématique des deux morphologies est donnée dans la Figure 14.

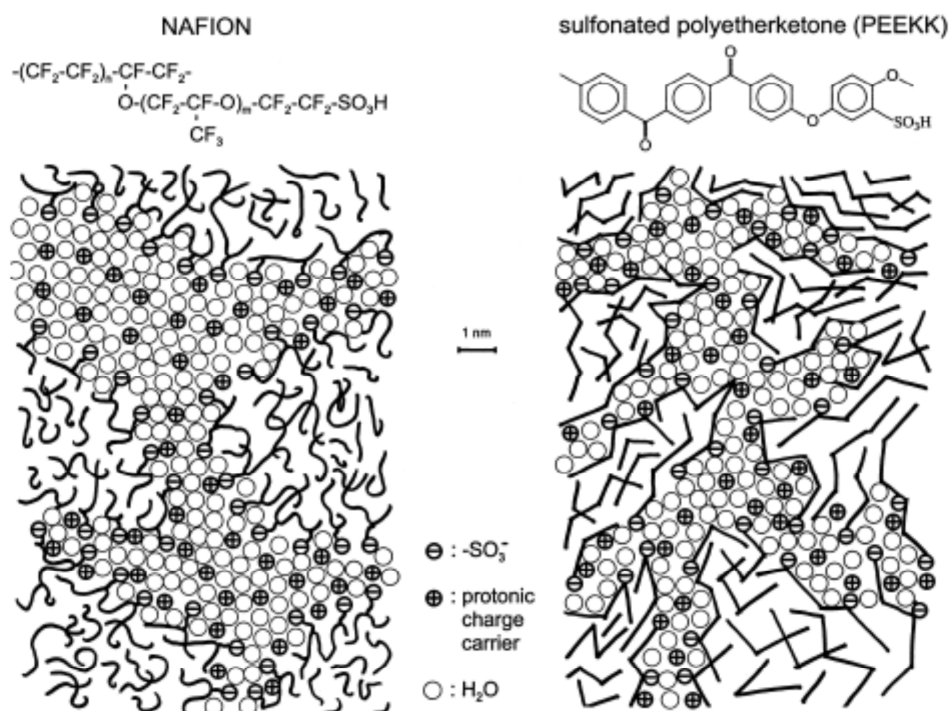


Figure 14 : Représentation schématique de la morphologie du Nafion® et du PEEKK sulfoné⁸¹

Une des voies pour augmenter la conductivité des ionomères aromatiques est d'augmenter la CEI. Cependant, à plus forte CEI la membrane gonfle excessivement et sa tenue mécanique diminue fortement : généralement à des CEI supérieures à 1.60 meq. H⁺/ g les membranes deviennent solubles dans l'eau, et donc sont inutilisables comme membranes électrolytes polymères dans la pile. Pour éviter le gonflement excessif, une solution est d'utiliser une partie des fonctions sulfoniques pour réticuler l'ionomère. Dans ce contexte Knauth et al.^{83,84,85} ont réticulé les polysulfones sulfonés par voie thermique et ont transformé une partie des fonctions ioniques en nœuds de réticulation SO₂. Cependant la réticulation conduit à une diminution de la conductivité et les polymères ne peuvent pas être recyclés en fin de vie de la membrane.

D'autres approches ont été envisagées pour atteindre un niveau de conductivité élevé tout en préservant la tenue mécanique des membranes. Une approche consiste à transformer la fonction arylsulfonique en fonction acide plus dissociée de type sulfonimide (Figure 15)⁸⁶.

⁸³ M.L. Di Vona, E. Sgreccia, M. Tamilivanan, M.Khadraoui, C. Chassigneux, P. Knauth, *J. Membr. Sci.* **2010**, 354, 134-141

⁸⁴ M.L. Di Vona, E. Sgreccia, S.Licoccia, G. Alberti, L. Tortet, P. Knauth, *J. Phys. Chem. B.*, **2009**, 113, 7505-7512

⁸⁵ H.Hou, B. Maranesi, J.-F. Chailan, M.Khadraoui, R. Polini, M.L. Di Vona, P; Knauth, *J. Mater. Res.*, **2012**, 27, 1950-1957

⁸⁶ L. Assumma , C. Iojoiu , G. A. Ari, L. Cointeaux, J.-Y. Sanchez , *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2013**, 1-11

Chapitre 1 : Etude bibliographique

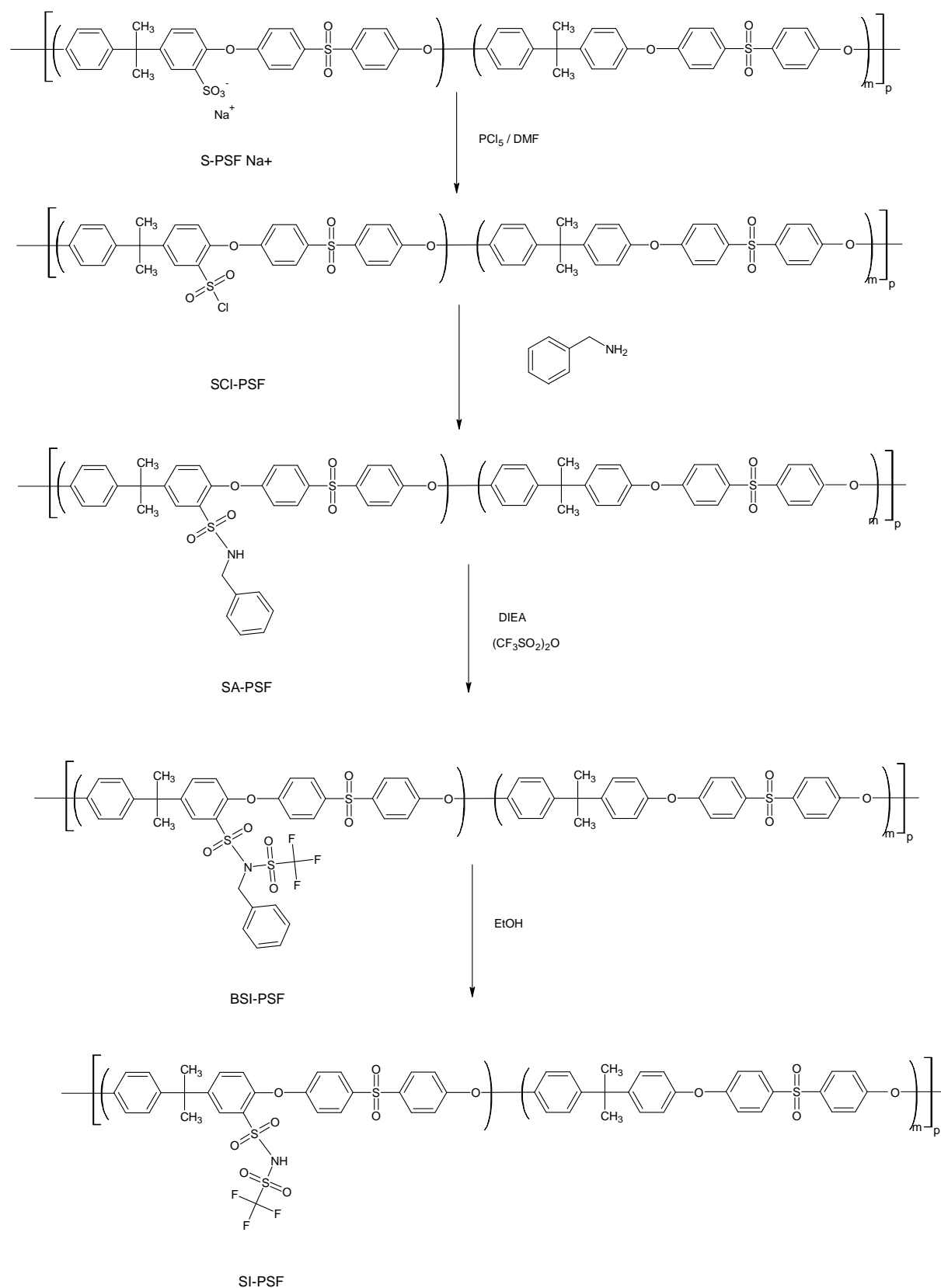


Figure 15 : Synthèse de polysulfone fonctionnalisé par des fonctions sulfonimide⁸⁶

Les études comparatives entre les polysulfones fonctionnalisés avec des fonctions sulfonimides (SI-PSF) et des fonctions arylsulfoniques (S-PSF) montrent, notamment à des températures supérieures à 50°C, des conductivités nettement supérieures pour les premiers (Figure 16 et Tableau 3)⁸⁶.

Ionomère	CEI (meq H ⁺ /dm ³)	Ionomère	CEI (meq H ⁺ /dm ³)
S-PSF 1	1.80	SI-PSF 1	1.56
S-PSF 2	2.10	SI-PSF 2	1.80
S-PSF 3	2.70	SI-PSF 3	2.20

Tableau 3: CEI des ionomères S-PSF et SI-PSF⁸⁶

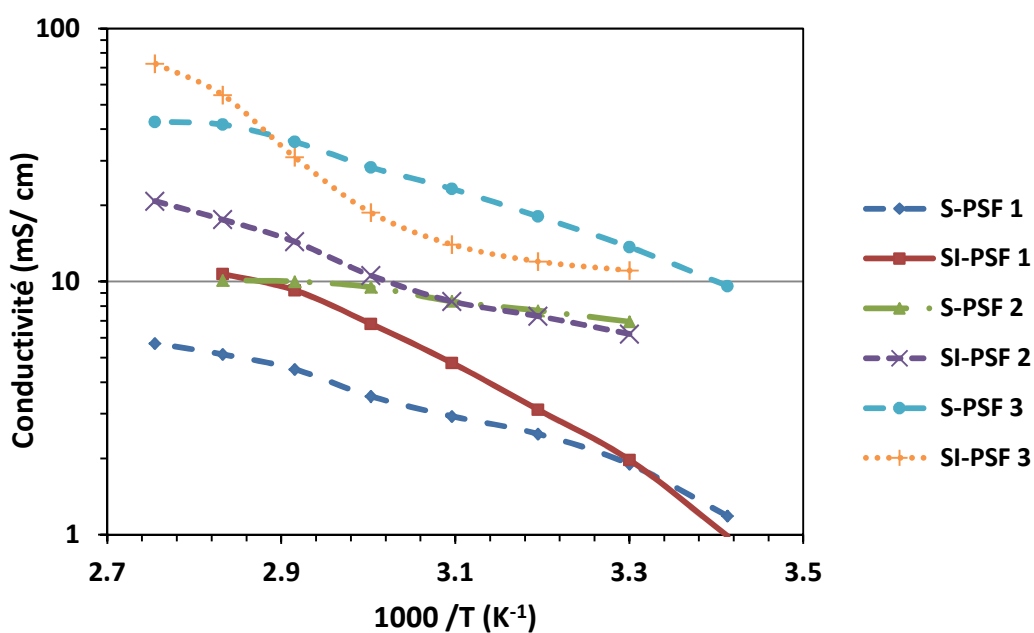


Figure 16 : Conductivités protoniques des ionomères S-PSF et SI-PSF à 95% HR⁸⁶

Cependant, le taux de gonflement des membranes de CEI supérieurs à de 1.80 meq. H⁺/dm³ est de plus de 100% à 80°C, d'où une tenue thermomécanique insuffisante.

Afin d'augmenter la conductivité tout en gardant une tenue mécanique suffisante, différentes approches ont été étudiées, qui consistent principalement dans la synthèse d'ionomères capables de s'auto-organiser pour former une phase ionique percolée dans

laquelle les protons peuvent facilement bouger, et une phase hydrophobe co-continue responsable de la bonne tenue mécanique de la membrane. Les principales approches étudiées sont :

- 1) La synthèse d'ionomères ayant une fonction ionique latérale éloignée du squelette aromatique par l'intermédiaire d'un espaceur ;
- 2) La synthèse d'ionomères aromatiques multiblocs, dans lesquels les blocs fonctionnalisés par des fonctions acides (blocs hydrophiles) et les blocs non fonctionnalisés (blocs hydrophobes) sont alternés.

III-2.3. Polysulfones fonctionnalisés avec une fonction ionique greffée sur une chaîne latérale

Espaceur aliphatique

La plupart des travaux concernant la synthèse et la caractérisation d'ionomères aromatiques porteurs d'un espaceur aliphatique ont été réalisés par Jannasch et al⁸⁷. La méthode de synthèse de ces ionomères, est la modification d'un polysulfone commercial par méthalation et sulfination.

Dans les figures suivantes sont représentées les différentes structures synthétisées, ayant une chaîne latérale alkyle (Figure 17)^{77,87}.

⁸⁷ L.E. Karlsson, P. Jannasch, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 230, 61-70

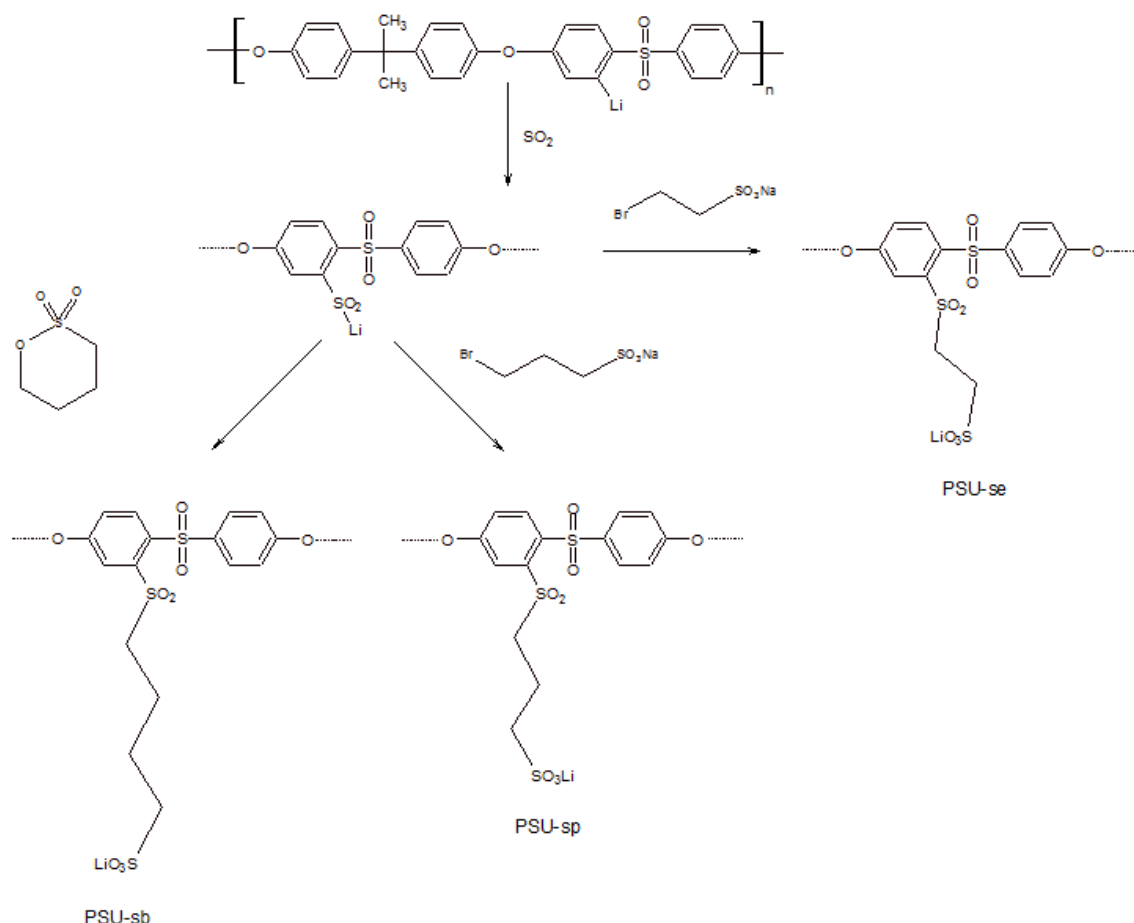


Figure 17 : Structure des poly(aryléther sulfones) Udel à chaîne latérale alkylsulfonique^{77,87}

Les ionomères à chaîne latérale alkylsulfonique de CEI 1.1 meq. H^+/g (PSU-se), 1.2 meq. H^+/g (PSU-sb) et 1.5 meq. H^+/g (PSU-sp) ont des conductivités protoniques mesurées à 70 °C et à 98% HR de 8 mS/cm, 10 mS/cm et 34 mS/cm⁸⁷. Le taux de gonflement mesuré dans l'eau à 20°C est égal respectivement à 24 %, 25 % et 37 %⁸⁷. Par contre avec l'augmentation de la température la membrane du l'ionomère PSU-sp, de 1.5 meq H^+/g , est complètement gélifiée dans l'eau à 80°C : la valeur de λ (mol H_2O / mol SO_3H) est supérieure à 100 moles d'eau par mol de fonction ionique⁸⁷. Malgré l'éloignement de la fonction ionique les conductivités sont très proches de celles d'un polysulfone sulfoné, probablement à cause de la plus faible acidité de l'acide alkyl sulfonique par rapport à l'acide arylsulfonique. De plus, aucune amélioration de la stabilité dimensionnelle dans l'eau n'a été observée.

Espaceur aromatique

Dans cette approche la fonction ionique a été éloignée de la chaîne principale par des espaceurs aromatiques. Dans le but d'améliorer les propriétés de conduction protonique, plusieurs fonctions ioniques ont été greffées sur la même chaîne pendante Figure 18^{88,89}.

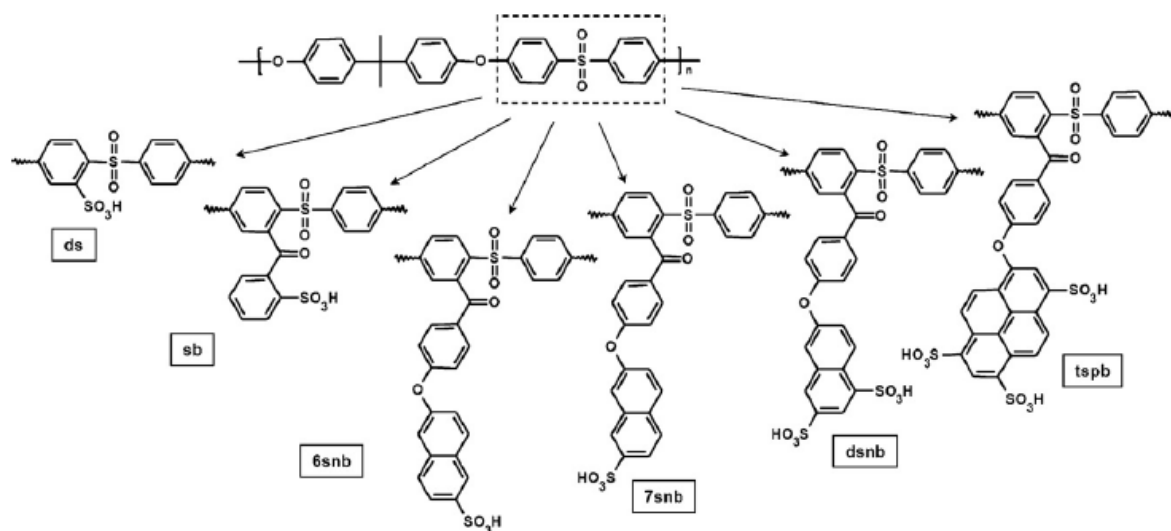


Figure 18 : Structure du poly(aryl ether sulfone) Udel à chaîne pendante aromatique sulfonée^{88,89}

Dans le Tableau 4 sont données certaines propriétés de ces ionomères. L'étude par SAXS (diffusion de rayons-X aux petits angles), de la morphologie des membranes montre que l'augmentation de la longueur de l'espaceur aromatique et le nombre de fonctions ioniques augmentent la distance de corrélation moyenne (d)

⁸⁸ L.E. Karlsson, P. Jannasch, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 1939-1946

⁸⁹ B. Lafitte, L.E. Karlsson, P. Jannasch, *Macromol Rapid Commun*, **2002**, 23 896-900

Ionomère	CEI (meq H⁺/g)	d (Å)*	Taux de gonflement dans l'eau (25°C) - (80°C)	Conductivités protoniques dans l'eau à 25°C (mS/cm)
ds	1.15	24	22 - 50	40
sb	1.12	27	21 - 25	4
7-6 snb	0.8	37	15 - /	1
dsnb	1.18	44	27 - 30	15
Tspb	1.27	62	38 - 50	50
Nafion117®	0.9	34	20 - 30	90

*Membranes neutralisées avec de l'acétate de Pb²⁺ et analysées à l'état sec

Tableau 4: Propriétés des poly(aryléther sulfones) Udel à chaîne pendante aromatique sulfonée^{88,89}

Par rapport au polysulfone sulfoné statistique, la présence d'un espaceur aromatique augmente la distance de corrélation moyenne, indiquant une meilleure séparation de phase entre les domaines hydrophobes constitués par le squelette aromatique et les domaines hydrophiles contenant la fonction ionique. Les ionomères aromatiques snb, dsnb et Tspb présentent une distance de corrélation proche voire plus élevée que celle du Nafion117®. Par contre les ionomères ds et sb présentent une distance nettement plus faible. Puisqu'il s'agit de distances de corrélation déterminées pour des membranes sèches, il est fortement probable qu'elles soient essentiellement influencées par la longueur de l'espaceur que par la CEI. La présence d'un espaceur aromatique limite le gonflement des membranes à haute température (80°C) par rapport aux ionomères directement sulfonés (ds), ainsi pour des CEI proches (ionomères sb et dsnb, Tableau 4, de CEI respectivement 1.12 et 1.18 meqH⁺/g) le taux de gonflement est presque deux fois plus faible que celui de l'ionomère ds (CEI de 1.15 meqH⁺/g). Ce faible taux de gonflement induit par contre des conductivités plus faibles. La présence de plusieurs fonctions sulfoniques (ionomères dsnb et tspb) sur l'espaceur aromatique améliore la conductivité par rapport à celle du ionomère ds mais elle reste inférieure à celle du Nafion117®.

Espaceur perfluoroalkyle

Des fonctions ioniques de structure très similaire à celle du Nafion ont été greffées par Yoshimura et al.⁹⁰ sur un polysulfone commercial, par Nakabayashi et al.⁹¹ et par Mikami et al.⁹² sur des dérivés du polyaryléther par couplage d'Ullmann. (Figure 19, Figure 20, Figure 21). Yoshimura et al.⁹⁰ ont greffé la fonction ionique sur un polysulfone Radel[®] qui a été précédemment bromé. La bromation s'opère de façon aléatoire. Pour cette raison la distribution et la quantité de brome sur la chaîne polymère sont difficilement contrôlables. Par contre Nakabayashi et al.⁹¹ et Mikami et al.⁹² ont greffé la fonction ionique sur un polyaryléther qui a été obtenu par polymérisation d'un monomère préalablement halogéné. Cette stratégie de synthèse permet de mieux contrôler la structure de l'ionomère, par le contrôle de la quantité de monomère halogéné ajouté lors de la synthèse.

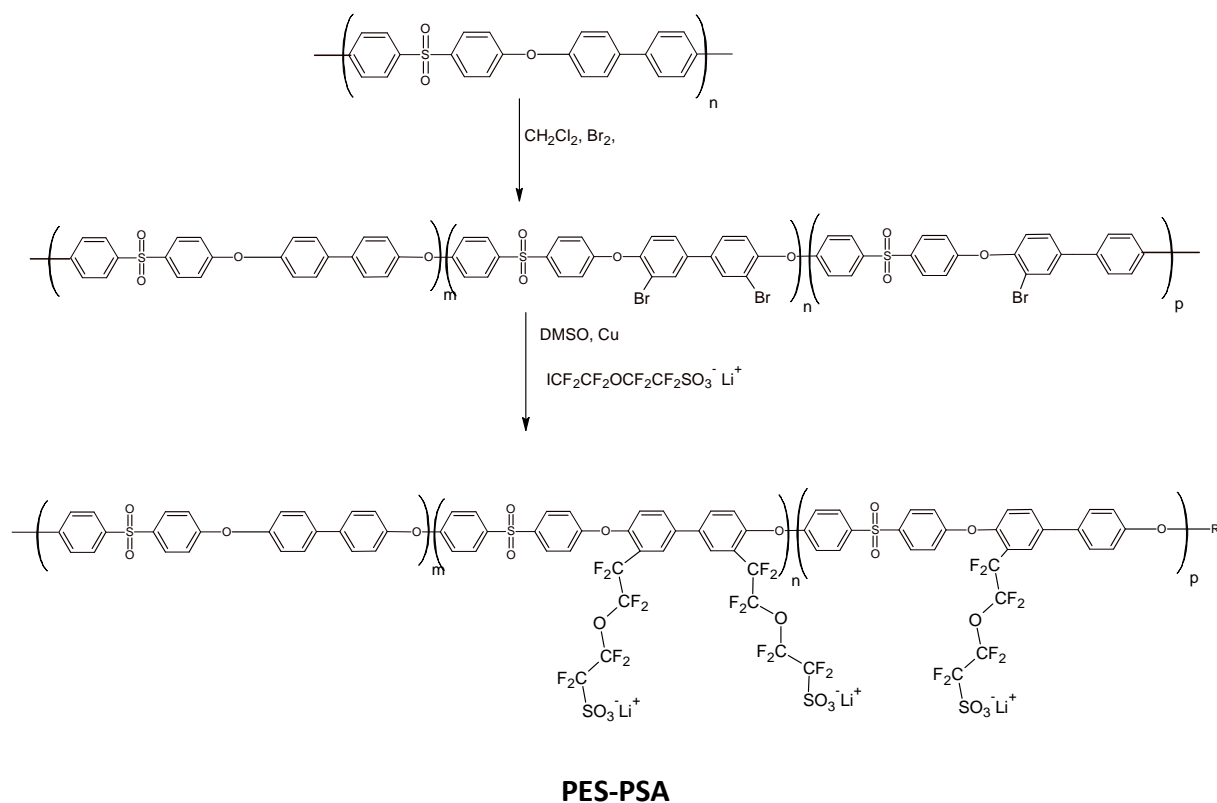


Figure 19 : Ionomère synthétisé par Yoshimura et al.⁹⁰

⁹⁰ K. Yoshimura, K. Iwasaki, *Macromolecules*, **2009**, 42, 9302-9306

⁹¹ K. Nakabayashi, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1603-1609

⁹² T. Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *ACS Appl Mater interfaces* **2010**, 2, 1714 – 1721

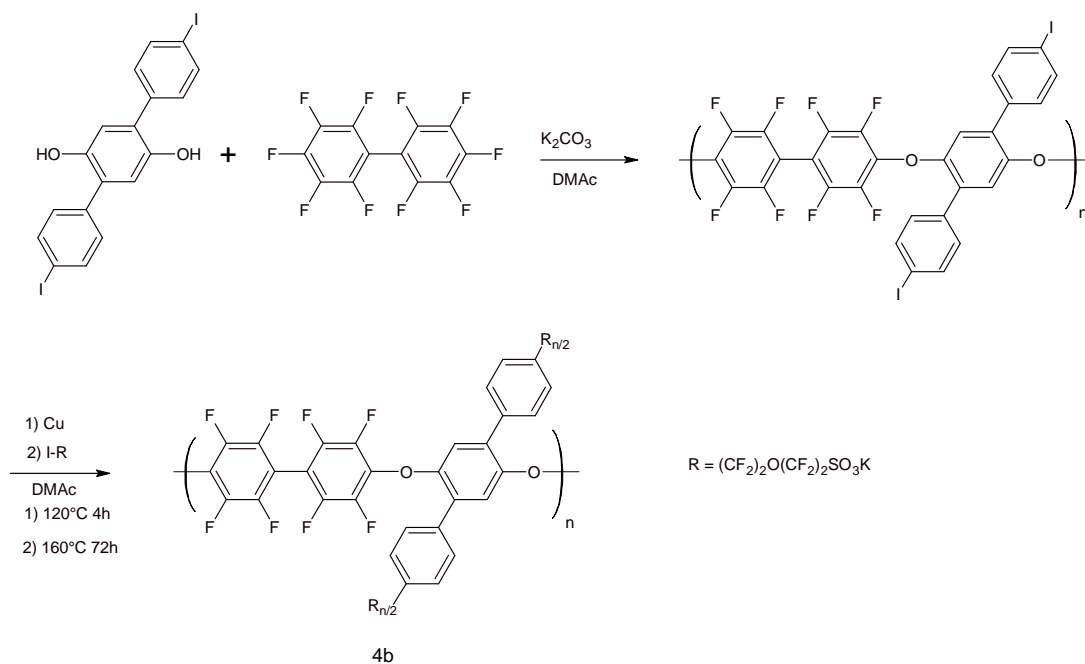


Figure 20 : Structure du poly(aryl ether) à chaîne pendante acide perfluoroalkyl éther sulfonique, synthétisé par Nakabayashi et al.⁹¹

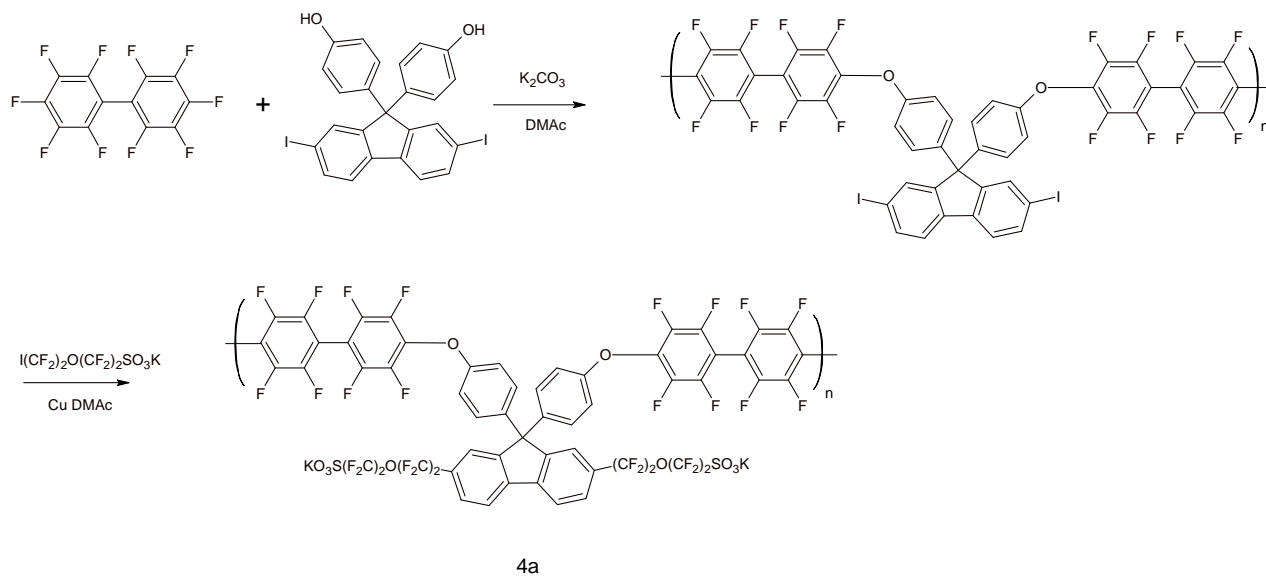


Figure 21 : Structure des poly(aryl ether) à chaîne pendante acide perfluoroalkyl éther sulfonique, synthétisés par Mikami et al.⁹²

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Dans le Tableau 5 sont présentés les conductivités et les taux de gonflement des ionomères synthétisés par les différents groupes de recherche ayant des CEI proche de 1.35 meq H⁺/g. Les mesures n'étant pas réalisées dans des conditions similaires, les résultats obtenus sur le Nafion® par les différents groupes de recherche sont ajoutés.

Yoshimura et al. ⁹⁰			
Ionomère	CEI ^(*) (meq. H ⁺ / g)	Taux de gonflement (%)	Conductivité protonique ^(b) (mS/cm)
PES-PSA	1.34	92 ⁽¹⁾	60 ⁽²⁾
Polysulfone sulfoné	1.33	88 ⁽¹⁾	/
Nafion 112®	0.9	/	63 ⁽²⁾
Nakabayashi et al. ⁹¹			
4b	1.38	15 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾
Nafion 117®	0.9	12 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾
Mikami et al. ⁹²			
4a	1.4	20 ⁽⁵⁾	50 ⁽²⁾
Polysulfone sulfoné	1.59	15 ⁽⁵⁾	20 ⁽²⁾
Nafion 212®	0.9	10 ⁽⁵⁾	100 ⁽²⁾

(1) Membrane maintenue dans l'eau à 80°C pendant 2h

(*) déterminée par titration avec une solution aqueuse de NaOH

(2) Mesurée à 80°C, 90% HR ;

(3) Membrane maintenue à 80°C, 95% HR, pendant 3-4h

(4) Mesurée à 80°C, 95%HR

(5) Membrane maintenue à 80°C, 90%HR pendant au moins 3 h

Tableau 5 : Conductivités, taux de gonflement et CEI des ionomères synthétisés par Yoshimura et al.⁹⁰, Nakabayashi et al.⁹¹, Mikami et al.⁹²

La morphologie des membranes des ionomères synthétisés par Yoshimura et al.⁹⁰ a été étudiée par SAXS. Comme pour le Nafion®, à l'état anhydre les ionomères PES-PSA ne présentent pas de pic caractéristique. A l'état hydraté (38% d'eau) les ionomères aromatiques, PES-PSA, présentent un pic caractéristique à une distance de corrélation de 37 Å. Cette distance de corrélation est nettement plus faible que celle du Nafion® qui, à titre d'exemple, à un taux de gonflement de 23% présente une distance de corrélation de 42 Å. Les auteurs expliquent ce comportement par une plus faible agrégation des chaînes d'acides perfluorosulfoniques des ionomères PES-PSA à cause de la plus forte rigidité de la chaîne aromatique. Les ionomères de ces trois familles présentent des conductivités supérieures, avec des taux de gonflement soit plus faibles soit légèrement plus élevés, à celles des polysulfones directement sulfonés. Les conductivités protoniques de ces ionomères sont identiques à celles du Nafion®, pour de forts taux d'hydratation. Par contre, aux faibles taux d'hydratation, la conductivité des ionomères devient très faible. Les ionomères proposés par Nakabayashi et al.⁹¹ semblent être les plus performants. Les faibles taux de gonflement de ces ionomères ont été attribués à la forte hydrophobicité du squelette polymère composé de cycles aromatiques perfluorés. De plus, ces ionomères ont montré une très bonne stabilité en oxydation, après plus de 100 h d'immersion dans le réactif de Fenton (solution aqueuse contenant 3% de H₂O₂ et 2 ppm de FeSO₄) à 80°C aucune dégradation n'a été décelée. Une telle stabilité en oxydation est un très bon résultat car généralement les ionomères aromatiques souffrent d'une faible stabilité chimique dans ces milieux très agressifs. La présence des unités diphényles perfluorés doit diminuer la densité électronique de la liaison diphenyle éther, augmentant ainsi la résistance de ces ionomères aux attaques radicalaires.

Récemment Xu et al.⁹³ ont synthétisé des polyaryléthers avec des chaînes pendantes d'acide perfluorosulfonique plus courtes que celles des ionomères précédemment présentés, C₂F₄, par polymérisation d'un monomère préalablement fonctionnalisé. Les monomères et les polymères synthétisés sont représentés dans la Figure 22.

⁹³ K. Xu, H. Oh, M. A. Hickner, Q. Wang, *Macromolecules*, **2011**, 44, 4605–4609

Chapitre 1 : Etude bibliographique

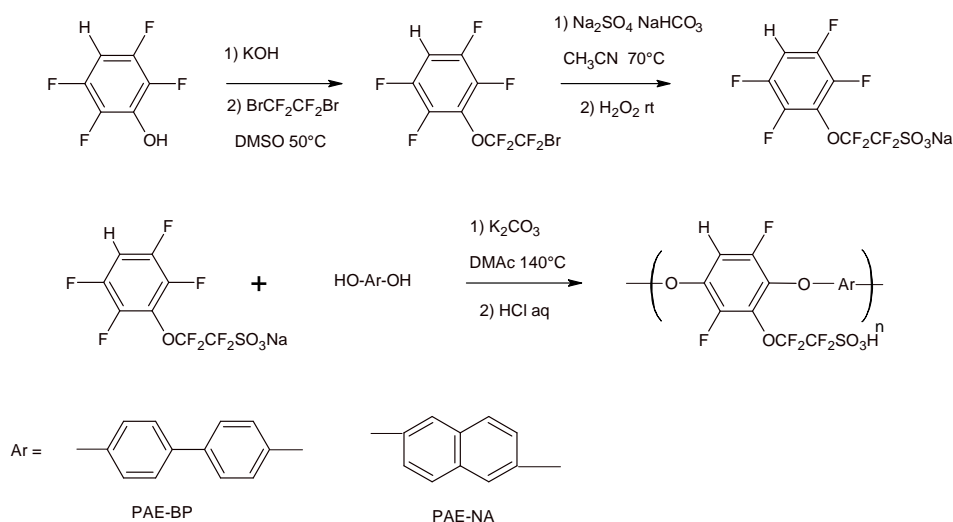


Figure 22 : Structure du polyaryléther à chaîne pendante acide perfluoroalkyléther sulfonique synthétisé par Xu et al.⁹³

Quelques résultats obtenus par Xu et al.⁹³ sur les ionomères PAE-NA et PAE-BP sont résumés dans le Tableau 6.

Ionomère	CEI* (meq H^+ / g)	Taux de gonflement** (%)
PAE-NA	2.09	45
PAE-BP	1.96	28
Nafion 115	0.91	29

*Calculée par l'analyse élémentaire ; **Membranes conservées dans l'eau à 30°C

Tableau 6 : Propriétés des ionomères synthétisés par Xu et al.⁹³

Généralement les ionomères de si fortes CEI gonflent excessivement dans l'eau, ce qui est néfaste pour la tenue mécanique de la membrane. Les ionomères synthétisés par Xu et al.⁹³ ont un taux de gonflement raisonnable, dû selon les auteurs aux masses molaires très élevées des ionomères synthétisés, des viscosités intrinsèques de 2.1–2.2 dL/g sont reportées. Les conductivités protoniques mesurées à différents taux d'humidité relative, (Figure 23) sont proches ou supérieures à celles du Nafion®.

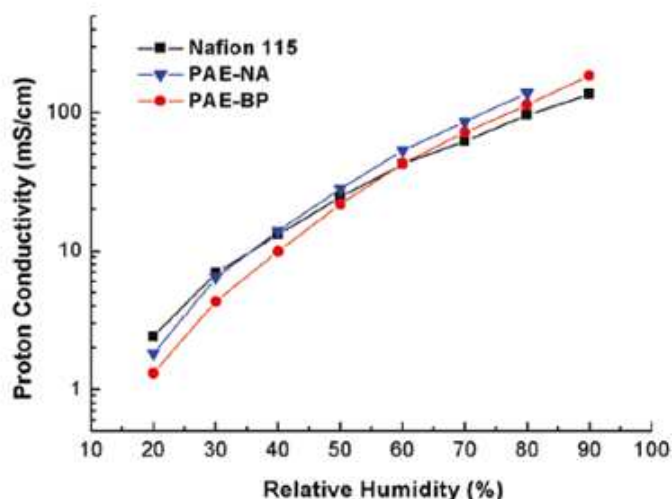


Figure 23 : Conductivités protoniques en fonction de l'humidité relative pour les ionomères PAE-BP, PAE-NA, Nafion 115⁹³

III-2.4. Copolymères aromatiques à blocs

Roy et al.^{94,95} ont synthétisé différents types de copolymères aromatiques à blocs, obtenus par polycondensation d'un monomère sulfoné^{94,95} (la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone sulfonée). Ce monomère a été polycondensé avec des monomères commerciaux, généralement utilisés pour la synthèse des poly(aryléter sulfones) et des poly(aryléter cétones) : la 4,4'-dichlorodiphénylsulfone, le 4,4'-dihydroxydiphényle et la 4,4'-difluorodiphénylcéton^{96,97,98}.

La synthèse de ces copolymères à blocs est généralement effectuée en trois étapes :

- 1) Synthèse du bloc hydrophile par polycondensation du monomère fonctionnalisé
- 2) Synthèse du bloc hydrophobe en utilisant des monomères aromatiques non fonctionnalisés
- 3) Réaction de couplage entre les blocs hydrophiles et les blocs hydrophobes, afin d'obtenir un copolymère multi-blocs.

⁹⁴ A.Roy, H.S.Lee, J.E.McGrath, *Polymer*, **2008**, 49, 5037-5044

⁹⁵ Y.Li, A. Roy, A.S. Badami, M. Hill, J.Yang, S. Dunn, J.E. McGrath, *J. Power Sources*, **2007**, 172, 30-38

⁹⁶ A. Roy, H-S Lee, J.E.McGrath, *ECS Trans*, **2008**, 6, 1-7

⁹⁷ A.Roy, H.S.Lee, O.Lane, S.Dunn, J.E.McGrath, *Polymer*, **2008**, 49, 715-723

⁹⁸ Y.Chen, G.Ruo, C.H. Lee, J.E.McGrath, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2012**, 37, 6132-6139

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Le bloc hydrophobe est souvent terminé par une unité décafluorobiphényle ou hexafluorobenzène. Certaines structures synthétisées par Roy et al.⁹⁷ sont présentées sur la Figure 24⁹⁷.

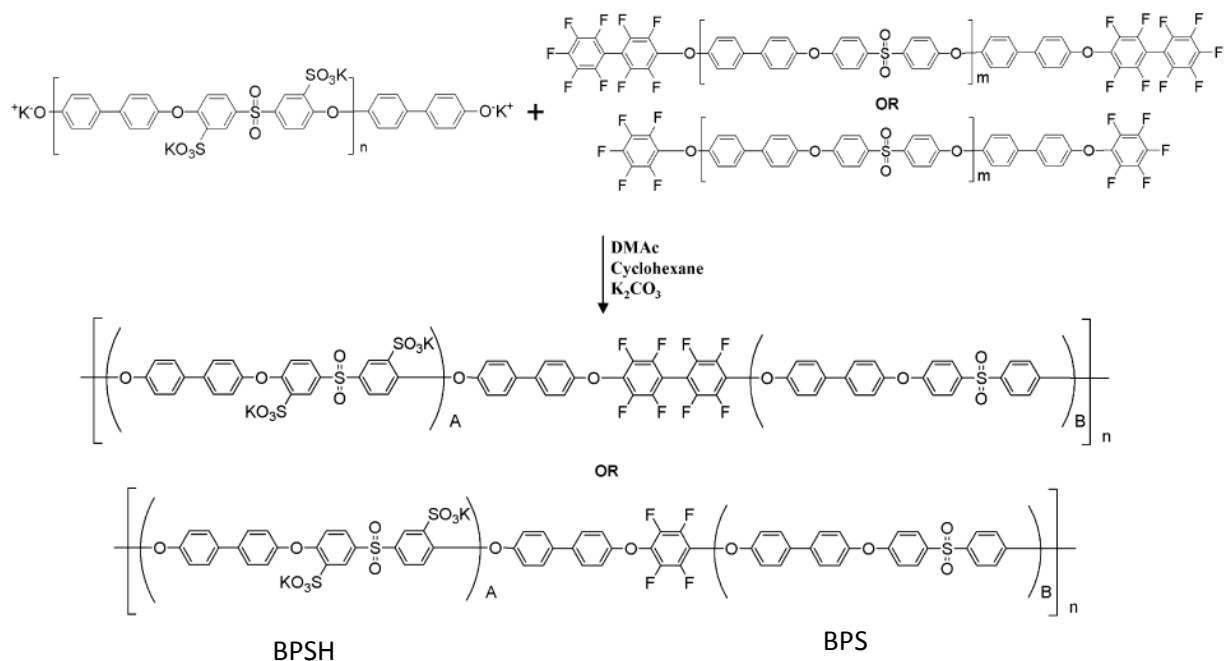


Figure 24: Poly(aryléther sulfone) à blocs synthétisé par A.Roy et al.⁹⁷

La présence des unités perfluorées à l'extrémité de l'oligomère permet de réaliser la réaction de couplage entre les blocs hydrophiles et hydrophobes à une température égale ou inférieure à 100°C et éviter des réactions de trans-étherification qui peuvent donner un copolymère alterné. En utilisant cette stratégie de synthèse, différents copolymères aromatiques à blocs ont été synthétisés, afin d'évaluer l'influence de la structure du copolymère à blocs sur le transport protonique⁹⁴. La première série, est constituée par des copolymères à blocs ayant des blocs hydrophiles (BPSH) et des blocs hydrophobes (BPS), de même poids moléculaire : 3000-3000 g/mol (3 : 3), 5000-5000 g/mol, (5 : 5), 10000-10000 g/mol (10 : 10) respectivement⁹⁴. La deuxième série de copolymères est constituée par des ionomères ayant des blocs hydrophiles de poids moléculaire plus élevé que les blocs hydrophobes : 10000-5000 g/mol (10 :15), 15000-10000 g/mol (15 :10), 20000- 15000 g/mol (20 :15) respectivement⁹⁴. Les blocs hydrophobes et les blocs hydrophiles sont séparés par

une unité de décafluorobiphényle. Quelques propriétés de ces ionomères à blocs sont résumées dans le Tableau 7 et comparées avec celles des ionomères statistiques (BPSH).

Ionomère	CEI* (meq. H⁺ / g)	Taux de gonflement (%)**	Coeff. diffusion de l'eau (10⁻⁶ cm² s⁻¹)***	Conductivité protonique (mS/cm)****	Densité (g / cm³)
Nafion 112®	0.9	25	4.0	90	2.1
BPSH-BPS (3 :3)	1.33	30	1.9	65	1.3
BPSH-BPS (5 :5)	1.39	33	2.2	88	1.4
BPSH-BPS (10 :10)	1.28	60	9.1	95	1.4
BPSH-BPS (10 : 5)	1.83	100	/	160	1.5
BPSH-BPS (15 : 10)	1.71	90	/	140	1.5
BPSH-BPS (20 : 15)	1.71	70	9.5	120	1.4
BPSH 40	1.73	60	5.1	100	1.3
BPSH 35	1.50	36	3.1	70	1.3
BPSH 30	1.34	29	1.6	40	1.2

*Valeurs obtenues par titration avec NaOH,

**Valeurs obtenues en immergeant les membranes dans l'eau 24h à 30°C

*** Valeurs mesurés dans l'eau à 25°C

****Valeurs mesurés dans l'eau à 30°C

Tableau 7 : Propriétés des ionomères à blocs synthétisés par A.Roy et al.⁹⁴

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tous les ionomères à blocs présentent une conductivité protonique et un coefficient de diffusion de l'eau plus élevés par rapport aux ionomères statistiques de CEI similaires. La structure à blocs des copolymères permet de concentrer les fonctions ioniques dans les domaines hydrophiles, diminuant ainsi l'énergie d'activation nécessaire au déplacement des protons. Par contre, dans les ionomères statistiques, les fonctions ioniques sont dispersées dans la chaîne polymère, ce qui diminue notablement l'efficacité du transport protonique. La conductivité protonique mesurée à 80°C, à différents HR, montre un écart plus important des conductivités, pour de faibles taux d'hydratation, ce qui permet d'affirmer que les ionomères structurés en blocs ont une plus forte capacité de rétention de l'eau que les ionomères statistiques.

La première série d'ionomères à blocs, de CEI égale à 1.3 meq.H⁺/g, présente un coefficient de diffusion de l'eau qui augmente avec l'augmentation de la taille des blocs avec, pour l'ionomère BPSH-BPS 3 : 3 un coefficient de $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et pour l'ionomère BPSH-BPS 10 : 10 un coefficient de diffusion est de $9.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette augmentation est sans doute due à une meilleure percolation de la phase hydrophile et à une meilleure séparation entre les phases hydrophiles et hydrophobes. En effet, la séparation entre deux phases dépend du paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre les blocs et du degré de polymérisation des blocs. Cette meilleure percolation de la phase hydrophile induit une forte augmentation de la conductivité protonique (de 65 pour le ionomère BPSH – BPS 3 : 3 à 95 mS/cm pour le ionomère BPSH-BPS 10 : 10), à CEI équivalente⁹⁴.

La deuxième série d'ionomères à blocs de CEI comprises entre 1.71 et 1.83 meq. H⁺ / g présente un fort taux de gonflement dû à une forte capacité d'échange ionique. Les conductivités protoniques mesurées dans l'eau, à 80°C, pour différents taux d'humidité relative, sont plus élevées que celles du Nafion 112®. L'augmentation de la taille du bloc hydrophile augmente la percolation de la phase ionique, améliorant ainsi l'efficacité du transport protonique.

Des copolymères aromatiques à blocs à structure partiellement fluorée ont également été synthétisés, en utilisant la même stratégie de synthèse^{99,100,101,102,103}. La structure des ionomères à blocs obtenus est donnée dans la Figure 25.

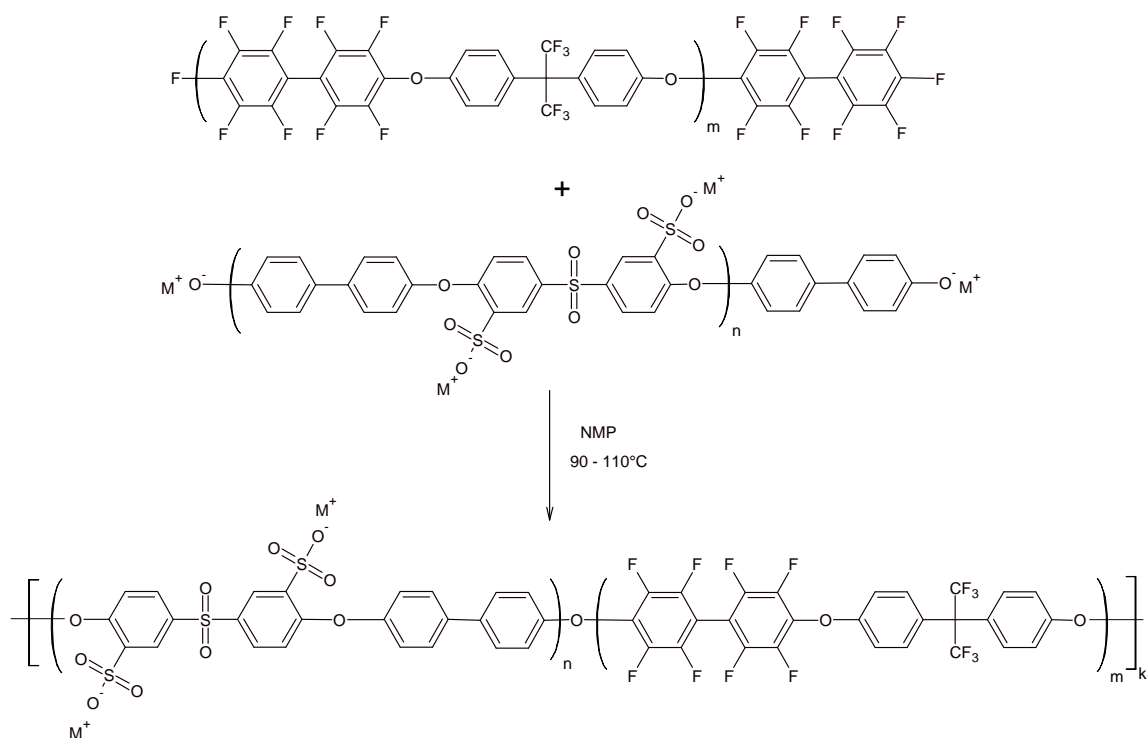


Figure 25 : Poly(aryléther sulfone) à blocs synthétisé par Ghassemi et al.¹⁰¹

⁹⁹ A. Roy, X. Yu, S. Dunn, J.E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **2009**, 327, 118-124

¹⁰⁰ H.S. Lee, A.Roy O.Lane M. Lee, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A : Polym Chem*, **2010**, 48, 214-222

¹⁰¹ H.Ghassemi J.E.McGrath, T.A.Zawodzinski jr., *Polymer*, **2006**, 47, 4132-4139

¹⁰² X. Yu, A. Roy, S. Dunn, A.S. Badami, J. Yang, A. S. Good, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **2009**, 47, 1038-1051

¹⁰³ A. Roy, M.A. Hickner, X. Yu, Y. Li, T.E. Glass, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.*, **2006**, 44 2226-2239

Chapitre 1 : Etude bibliographique

La présence d'unités perfluorées dans la séquence hydrophobe augmente l'hydrophobicité par rapport à des séquences hydrogénées. Cette plus forte hydrophobicité devrait favoriser la séparation de phases entre les domaines hydrophiles et les domaines hydrophobes et ainsi améliorer la percolation de la phase ionique. Une connexion des phases ioniques plus efficace dans ces structures à blocs a été confirmée par des images AFM (microscopie à force atomique) et par la conductivité protonique mesurée à 30°C pour différents taux d'humidité pour des ionomères à blocs de CEI égale à 1.5 meq H⁺/g¹⁰¹.

Les conductivités du ionomère aromatique sont entre 10 et 100 mS / cm à 30°C pour respectivement 20 % HR et 100 % HR, conductivité plus élevée que celle du Nafion® même pour des taux d'humidité relative inférieurs à 40%¹⁰¹.

Des ionomères aromatiques caractérisés par des blocs très sulfonés ont également été synthétisés, afin d'étudier l'influence de la concentration en fonctions ioniques sur les propriétés des copolymères à blocs. Takamuku et al.^{104,105,106} ont ainsi synthétisé des copolymères à blocs à base de polyaryléther sulfone dont les blocs hydrophiles contiennent quatre groupes sulfoniques par unité de répétition (Figure 26). Bae et al.¹⁰⁷ ont également synthétisé un ionomère aromatique possédant des blocs hydrophiles et hydrophobes contenant jusqu'à quatre fonctions sulfoniques par unité de répétition par modification d'un squelette aromatique à blocs (Figure 27).

¹⁰⁴ S. Takamuku, P. Jannasch, *Macromolecules*, **2012**, 45, 6538-6546

¹⁰⁵ S. Takamuku, P. Jannasch, *Macromol Rapid Commun.* **2011**, 32, 474

¹⁰⁶ E. W. Annika, S. Takamuku, P. Jannasch, *Macromolecules*, **2013**, 46, 3476-3485

¹⁰⁷ B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, **2010**, 43, 2684-2691

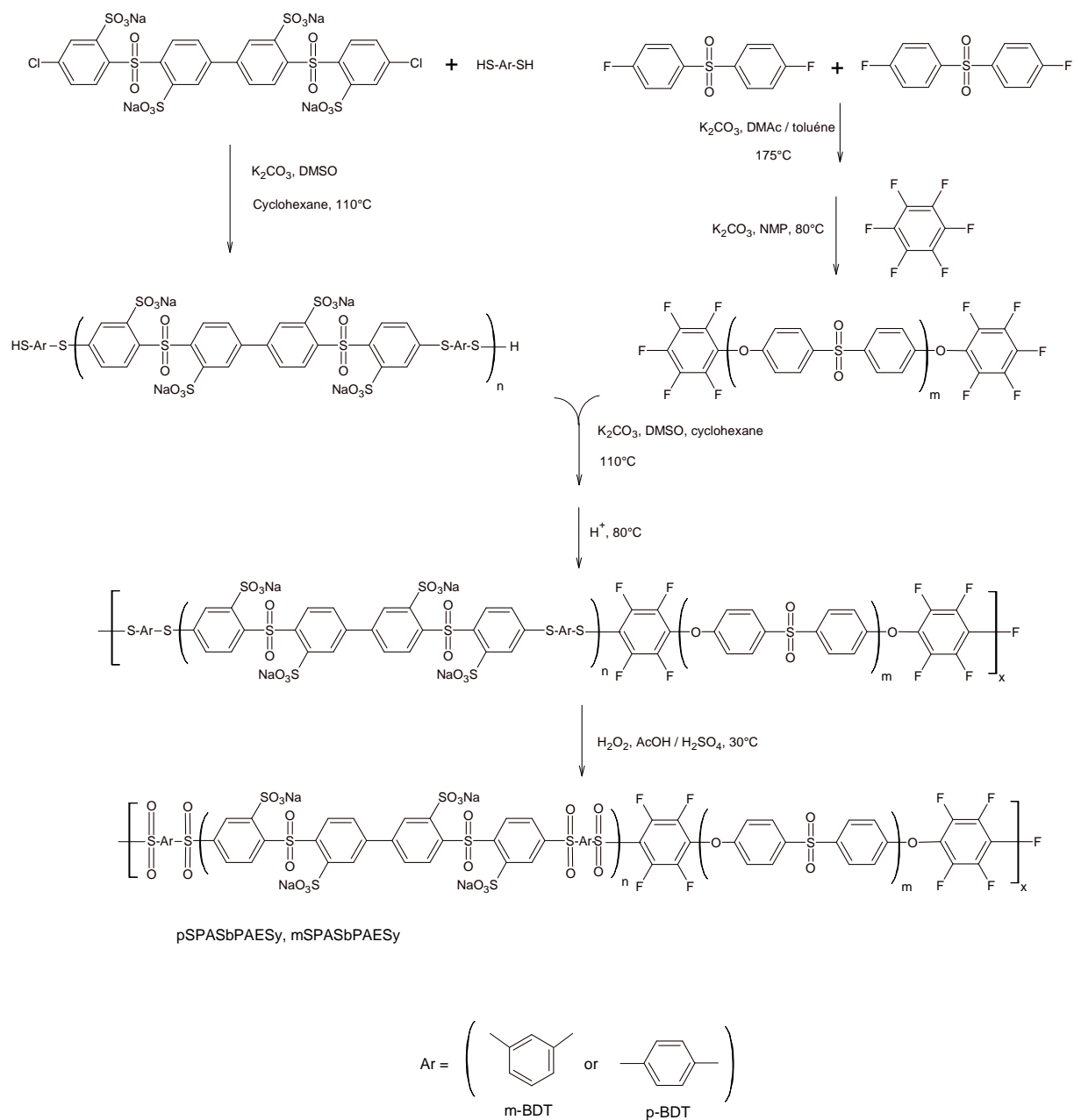


Figure 26 : Poly(arylether sulfone) à blocs synthétisé par Takamuku et al.¹⁰⁴

Chapitre 1 : Etude bibliographique

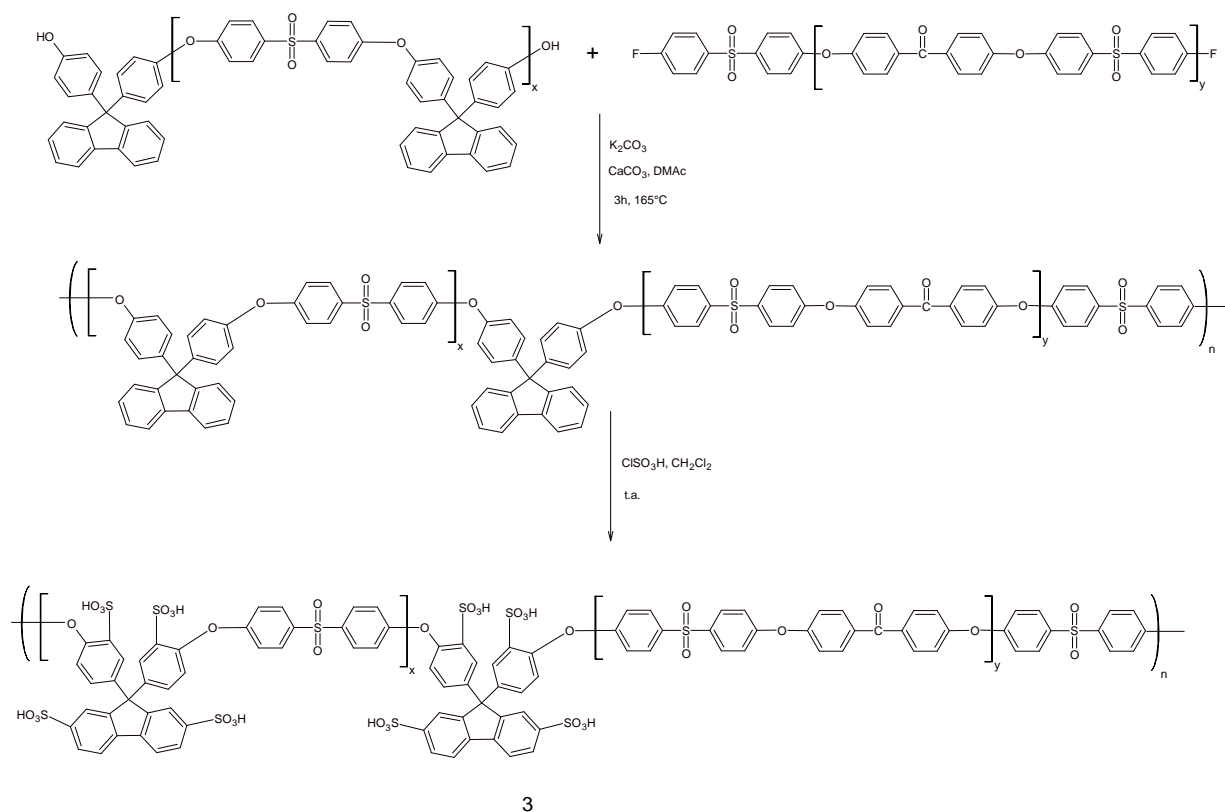


Figure 27: Structure du ionomère synthétisé par B. Bae et al.¹⁰⁷

Dans le Tableau 8 sont résumées certaines caractéristiques des ionomères synthétisés par Takamuku et al. et par Bae et al.¹⁰⁷ :

Takamuku et al. ¹⁰⁴			
Ionomère	CEI ^(a) (meq.H ⁺ /g)	Taux de gonflement (%) ^(b) (25°C)-(90°C)	Conductivité protonique (mS/cm) ^(c) 90%HR-30%HR
pSPASbPAES1.0	1.00	20-25	30 – 1
mSPASbPAES1.3	1.25	60-80	50 – 2
pSPASbPAES1.8	1.80	82-200	100 – 5
Nafion 212®	0.9	20-30	100-10

Bae et al. ¹⁰⁷			
Ionomère ^(*)	CEI ^(a) (meq. H ⁺ /g)	Taux de gonflement ^(d) (%)	Conductivité ^(d) protonique (mS/cm)
x =60 ; y =8	1.07	15	80
x=30 ; y=4	1.34	20	80
x=30 ; y=8	1.86	27	110
Nafion 212®	0.9	12	105

(a)Déterminé par titration avec une solution aqueuse de NaOH ; (b) Mesuré dans l'eau ; (c) Mesurée à 80°C dans l'eau (d) Mesuré à 80°C, 90%HR ; (*) : x et y représentent le nombre d'unité répétitive de chaque bloc. (Figure 27)

Tableau 8 : Propriétés des ionomères synthétisés par Takamuku et al.¹⁰⁴ et Bae et al.¹⁰⁷

La présence de plusieurs fonctions ioniques sur une même unité de répétition, ne semble pas apporter une amélioration des performances des ionomères aromatiques à blocs. En effet, le taux de gonflement mesuré dans l'eau pour les ionomères synthétisés par Takamuku et al.¹⁰⁴. est comparable à celui mesuré par Roy et al.⁹⁴. pour des ionomères de CEI similaire, avec pour une CEI proche de 1.25 meq. H⁺/g, un taux de gonflement de 60% et de 60-80% pour le BPSH-BPS (10 : 10) (Tableau 7) et le mSPASbPAES1.3 (Tableau 8) respectivement. Ce qui induit des conductivités voisines, même si elles ne sont pas directement comparables, les conditions de mesure étant différentes. Les ionomères très fonctionnalisés (CEI égale à 1.8 meq. H⁺/g) montrent une faible stabilité dans l'eau à haute température, avec un taux de gonflement égal à 200%. La conductivité protonique augmente avec l'augmentation de la CEI pour tous les ionomères, mais est proche de celle du Nafion® uniquement pour de forts taux d'hydratation, (>90% HR).

III-2.5. Copolymères aromatiques à blocs à chaîne pendante perfluorosulfonique

Mikami et al.¹⁰⁸ ont synthétisé des copolymères aromatiques à blocs fonctionnalisés par l'acide perfluorosulfonique de structure très similaire à la fonction acide du Nafion® (Figure 28). La fonction ionique a été greffée par la méthode d'Ullmann sur un squelette aromatique halogéné utilisant une stratégie de synthèse déjà décrite pour les ionomères statistiques^{90,91,92}.

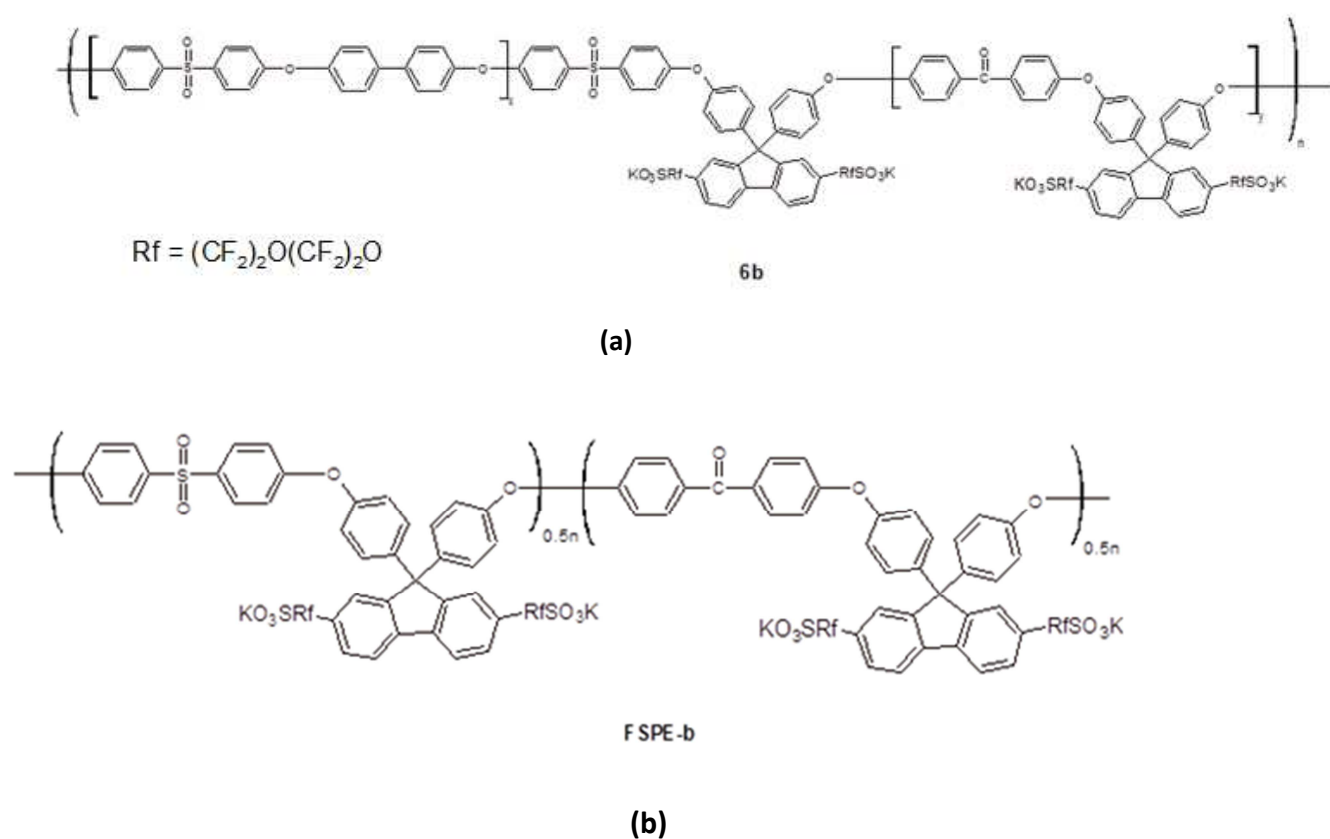


Figure 28 : (a) Poly(aryléther sulfone) à blocs et (b) Polyéthersulfone statistique synthétisés par Mikami et al.¹⁰⁸ contenant la fonction ionique perfluorosulfonique

Les caractéristiques importantes des ionomères aromatiques à blocs synthétisés par Mikami et al.¹⁰⁸ sont résumées dans le Tableau 9.

¹⁰⁸ T.Mikami, K.Mijatake, M.Watanabe, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 452–464

Ionomère	CEI (meq.H⁺/g)^(a)	Taux de gonflement ^(b) (%)	Conductivité protonique^(c) (mS/cm)	Taille des domaines ioniques^(d)(nm)
6b	1.29	19.4	100	10
Statistique (FSPE-1b)	1.32	15	50	2-3

(a) Déterminée par titration en solution aqueuse de NaOH ; (b) Membranes maintenues à 80°C, 90%HR au moins 3h ; (c) Mesurée à 80°C, 90%HR ; (d) Mesurée par TEM, sur des membranes neutralisées avec du CH₃COO⁻Pb⁺

Tableau 9 : Propriétés des ionomères aromatiques à blocs synthétisés par Mikami et al¹⁰⁸

Comme déjà observé pour d'autres familles d'ionomères, la structure à blocs permet d'améliorer considérablement la conductivité protonique. La taille des domaines ioniques des structures à blocs (Tableau 9) est nettement supérieure à celle des copolymères statistiques, permettant une meilleure percolation des domaines ioniques et des conductivités élevées.

IV- Bilan et conclusions

Cette partie bibliographique a permis de présenter une synthèse des propriétés relevées dans la littérature des différentes structures de polymères aromatiques étudiées.

Les meilleures performances sont obtenues pour des ionomères aromatiques à blocs. La présence de blocs immiscibles permet des séparations de phases favorables à la conduction protonique via la formation de chemin de conduction percolant. La présence des blocs hydrophobes permet d'une part d'assurer une tenue mécanique suffisante, en limitant le gonflement dans l'eau et d'autre part d'augmenter la stabilité en oxydation. L'acidité de la fonction ionique a également un rôle décisif, notamment sur la dissociation des fonctions ioniques, donc sur la conductivité mais également sur la morphologie de la membrane.

Dans ce contexte, l'un des objectifs de ma thèse est de concevoir des ionomères présentant des performances supérieures à celles relevées dans la littérature.

La thèse a pour objectif la synthèse et la caractérisation d'ionomères aromatiques à blocs à base de polysulfone, fonctionnalisés par des acides perfluorosulfoniques. Les ionomères étudiés possèdent des blocs hydrophobes partiellement fluorés afin d'obtenir des ionomères présentant de bonnes propriétés thermo-mécaniques et des conductivités protoniques élevées et ce dans une très large plage de température.

Chapitre 2

Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

Sommaire

I-	Introduction.....	59
II-	Synthèse des polymères aromatiques à blocs porteurs de chaînes latérales fluorées sulfonées	60
II-1.	Synthèse du squelette copolymère à blocs.....	60
II-1.1.	Synthèse de l'oligomère F-PES	63
II-1.2.	Synthèse des oligomères PES	68
II-1.3.	Préparation des copolymères à blocs.....	70
II-1.4.	Caractérisation RMN des copolymères à blocs	72
II-1.5.	Analyse des masses molaires par SEC-MALLS	78
II-2.	Bromation des copolymères à blocs.....	79
II-2.1.	Caractérisation RMN des copolymères à blocs bromés.....	79
II-2.2.	Impact de la bromation sur les masses molaires	82
II-3.	Greffage de séquences perfluorées sulfonées sur les copolymères à blocs bromés.....	83
II-3.1.	Caractérisation des ionomères (ps-PES-F-PES) par RMN	85
II-3.2.	Détermination des masses molaires des polymères.....	87
III-	Synthèse d'un copolymère statistique à chaîne latérales perfluorées sulfonées	87
IV-	Synthèse d'un copolymère à blocs sulfonés (as- PES-F-PES).....	89
IV-1.	Caractérisation du copolymère as-PES-F-PES par RMN	90
V-	Détermination de la capacité d'échange ionique des différents polymères sulfonés. 92	
V-1.	Détermination par RMN	92
V-2.	Détermination par dosage acido-basique.....	93
V-3.	Détermination par analyse élémentaire	94
VI-	Bilan et conclusions	95

I- Introduction

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent a mis en évidence l'importance de la structure à blocs et de l'acidité des fonctions greffées sur les performances des ionomères en tant que membranes pour piles à combustible.

Ce chapitre concerne la synthèse des ionomères aromatiques à blocs, possédant des séquences latérales alkyles perfluorosulfonées, de structure assez similaire à celle du Nafion®. Le greffage de ces séquences sur le squelette polymère, a été réalisé selon une réaction de couplage de type Ullmann qui nécessite la présence de groupes bromés ou iodés sur la chaîne macromoléculaire. Afin d'obtenir des polymères aromatiques à blocs avec la présence de groupes halogénés introduits de façon sélective sur un type de blocs, différentes voies ont été étudiées :

- a) La première voie de synthèse qui a été envisagée, partait de l'idée d'introduire les motifs halogénés dans un type de bloc en utilisant un monomère bisphénol dibromé. Pour obtenir ces copolymères, le procédé de polymérisation comprenait deux étapes successives dont la première concernait la conception de blocs bromés. Malheureusement et ce malgré la synthèse avec succès d'un monomère bromé très pur, la polymérisation n'a pas abouti à des polymères de hautes masses molaires.
- b) La seconde approche envisagée reposait également dans sa première phase sur un processus de polymérisation en deux étapes successives permettant d'obtenir cette fois, des copolymères à blocs non bromés. Ces copolymères ont été ensuite modifiés en greffant de façon régio-sélective des atomes de brome pour obtenir des blocs halogénés et non halogénés. Enfin dans une ultime étape, les séquences perfluorées sulfonées ont été greffées sur les blocs bromés en substituant les atomes de brome selon une réaction de type Ullmann. Cette synthèse a nécessité un travail très important de mise au point des conditions expérimentales. Si cette voie, par rapport à la première ne permet pas un très bon contrôle de la quantité de fonctions ioniques introduites sur la chaîne de polymère, elle présente d'autres avantages en termes de synthèse.

Pour mettre en évidence l'effet de la structure à blocs sur les propriétés physico-chimique des membranes, un copolymère statistique portant les mêmes fonctions ioniques que les copolymères à blocs, a été synthétisé et aussi évoqué dans ce chapitre. Enfin, un copolymère à blocs possédant des fonctions acide sulfonique directement greffées sur la chaîne macromoléculaire, a également été synthétisé afin de mettre en évidence l'effet des séquences perfluorées sulfonées, sur les propriétés des membranes.

II- Synthèse des polymères aromatiques à blocs porteurs de chaînes latérales fluorées sulfonées

Pour obtenir ces polymères, un procédé de synthèse comprenant plusieurs étapes a été mis au point, il peut se décomposer en trois phases

- 1- la conception d'un copolymère à blocs
- 2- la bromation sélective d'un des blocs du copolymère
- 3- le greffage des séquences latérales fluorées sulfonées¹⁰⁹

II-1. Synthèse du squelette copolymère à blocs

Le choix de la composition chimique de chaque type de bloc a été fait pour que la bromation et dans un second temps le greffage des séquences fluorées sulfonées ne concernent qu'un seul type de bloc. La structure du squelette copolymère à bloc que nous avons conçu est présentée sur la Figure 29.

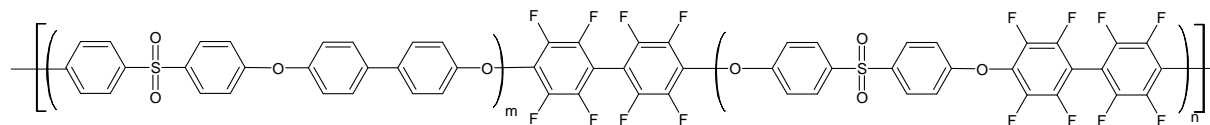


Figure 29 : Structure du squelette copolymère à blocs

¹⁰⁹ K.Yoshimura, K. Iwasaki, *Macromolecules*, **2009**, 42, 9302-9306

Le squelette aromatique est constitué par une séquence des deux blocs alternés, qu'on va noter PES-F-PES. Les blocs PES sont obtenus par la polycondensation des monomères : 4,4'-difluorodiphenyl sulfone et 4,4'-dihydroxydiphényle alors que les blocs F-PES résultent de la polycondensation des monomères 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone et décafluorobiphényle.

Pour la synthèse du bloc PES d'autres monomères commerciaux comme le bisphenol A ou 2,2-bis(3-méthyl-4hydroxyphényl)propane auraient pu être utilisés. Cependant, il a été récemment montré que lors de la bromation d'un polysulfone commercial de type UDEL® (à base de bisphénol A) les masses molaires du polymère diminuent de façon significative¹¹⁰. Ceci est dû aux coupures des chaînes qui ont lieu pendant la réaction de bromation et qui s'expliquent par la faible stabilité des groupes isopropyles des motifs bisphénol¹¹¹.

La régio-sélectivité de la bromation est due au fait que la séquence F-PES ne présente aucun noyau benzénique susceptible de subir une réaction de substitution électrophile aromatique (comme par exemple la réaction de bromation) ni même une réaction de type Ullmann^{112,113} (Schéma 1). En effet, les noyaux benzéniques des unités monomères du diphenylsulfone sont totalement insensibles à la réaction de bromation dû à l'effet électro attracteur du motif SO₂. Par ailleurs, les liaisons C-F des noyaux décafluorobiphényls sont inactives dans les réactions d'Ullmann, seules les motifs C-I ou C-Br sont capables de réagir^{112,113}. Ainsi la bromation ne peut concerner que les séquences PES. Ceci dit, cette modification chimique ne peut concerner que les noyaux benzéniques de l'unité monomère biphényl et plus précisément les carbones en ortho de la liaison biphényle. Par contre les noyaux benzéniques de l'unité monomère diphenylsulfone ne peuvent pas être bromés pour la même raison évoquée ci-dessus.

¹¹⁰ Thèse R. Sood, Université de Grenoble, **2012**

¹¹¹ F. Barontini, K.marsanich, L. Petarca, V. Cozzani, *Ind Eng Chem Res*, **2004**, 43, 1952- 1961

¹¹² March's advanced organic chemistry 5th edition, John Wiley & son, New York, **2001**

¹¹³ M.Goshaev, O.S.Otroshchenko, and A.S.Sadykov, *Russian Chemical Reviews*, **1972**, 41 (12),

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

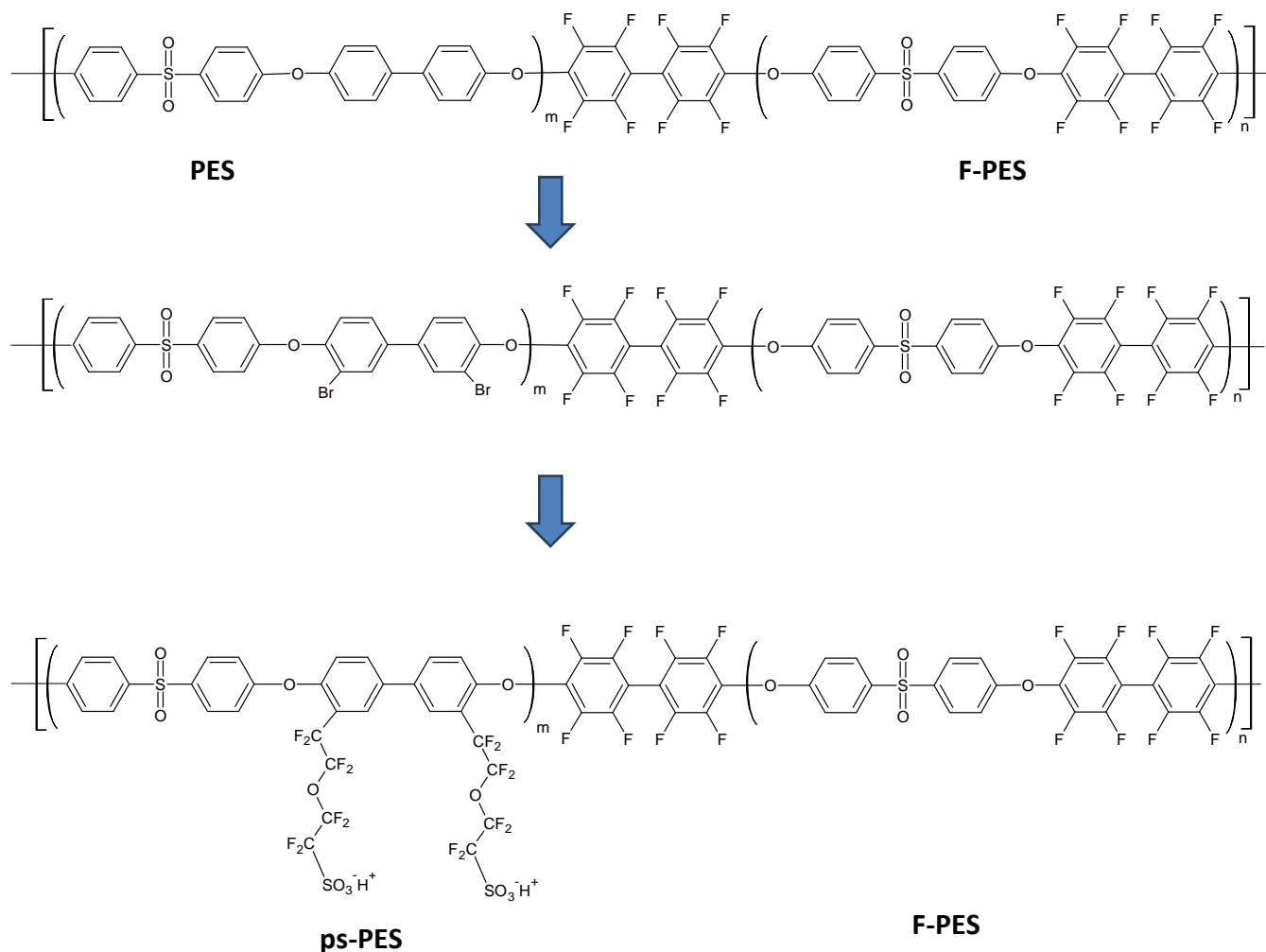


Schéma 1 : Synthèse des copolymères à blocs porteurs de séquences latérales fluorées sulfonées (ps-PES-F-PES)

En général, la synthèse de copolymères multiblocs (-A-B-A-B-) est réalisée selon une série de trois réactions^{114,115,116} distinctes :

- Synthèse et purification du bloc A
- Synthèse et purification du bloc B
- Synthèse du copolymère multi-blocs par une réaction entre les deux blocs

¹¹⁴ A.Roy, H.S.Lee, J.E.McGrath, *ECS Trans*, **2008**, 6, (26) 1-7

¹¹⁵ A. Roy, M.A. Hickner, X. Yu, Y.Li, T. E. Glass, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2006**, 44, 2226–2239

¹¹⁶ H.S. Lee, A. Roy, O. Lane, M. Lee, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 214–222

Hormis l'inconvénient de réaliser une synthèse en trois étapes, une autre difficulté majeure de cette méthode est d'obtenir un polymère de hautes masses molaires, indispensable pour la préparation de membranes avec des bonnes propriétés mécaniques.

Cette difficulté s'explique par le fait qu'il soit difficile de connaître de façon très précise le nombre de fonctions réactives terminales d'une quantité donnée de chaque type d'oligomère et donc de pouvoir réaliser dans des conditions stœchiométriques la synthèse des copolymères. Une plus faible réactivité des fonctions terminales des oligomères, par rapport aux monomères, et ce due à la viscosité du milieu peut dans une certaine mesure limiter le taux de conversion de la réaction et donc réduire les masses molaires du copolymère. Pour éviter ces problèmes, nous avons envisagé d'utiliser une méthode de synthèse des copolymères à blocs qui consiste à synthétiser dans une première étape les blocs PES et de poursuivre la polymérisation dans le même milieu réactionnel et ce en ajoutant les monomères qui vont former les blocs F-PES et permettre par ailleurs l'assemblage des blocs (« synthèse *one pot* »). Préalablement à la synthèse des copolymères à blocs des oligomères PES et F-PES ont été synthétisés et caractérisés. Ce travail préliminaire a été mené pour, d'une part, définir les conditions expérimentales qui permettent de bien contrôler le processus de polymérisation de chaque bloc et d'autre part, d'obtenir des informations sur leur structure et leurs comportements thermiques utiles pour la caractérisation des copolymères.

Dans cette étude, pour évaluer l'impact de la taille des blocs PES trois copolymères aromatiques à blocs ont été synthétisés et caractérisés. Les tailles des blocs PES qui ont été choisies, sont 2500 g/mol, 5000 g/mol et 7500 g/mol. En ce qui concerne la taille du bloc F-PES elle a été fixée à 5000 g/mol.

II-1.1. Synthèse de l'oligomère F-PES

La réaction de polycondensation entre le decafluorobiphényle (DFBP) et le 4,4'-dihydroxydiphényle sulfone a été conduite en présence de carbonate de potassium, en utilisant le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant de réaction. Le rapport entre les deux monomères a été calculé afin d'obtenir un oligomère, F-PES, de même masse molaire que

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

dans les copolymères à blocs, soit 5000 g/mol et terminé par des unités décafluorobiphényles (Schéma 2).

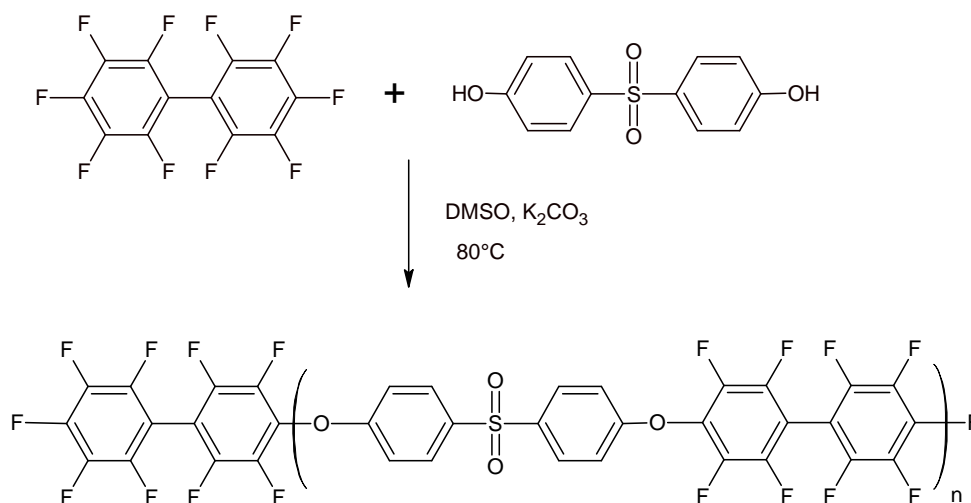


Schéma 2 : Synthèse de l'oligomère F-PES

Pour cette polycondensation une attention particulière doit être accordée à la température de réaction. Il est connu qu'une température trop faible ne conduit pas à la formation des polymères et une température trop élevée peut conduire à la substitution de plusieurs fluors d'un même cycle aromatique et donc à la formation de polymères ramifiés et réticulés^{117,118,119,120,121} (Figure 30).

Ainsi plusieurs températures de polymérisation ont été testées (60°C, 80°C et 90°C). Si une diminution sensible du temps de réaction a été observée avec l'augmentation de la température (de 8h à 2 h), des réactions secondaires ont été observées à partir de 90°C. Des pics supplémentaires apparaissent dans le spectre de RMN du ¹⁹F du polymère qui correspondent à la formation de structures macromoléculaires ramifiées (Figure 30).

¹¹⁷ F. Liu, J. Ding, M. Li, M. Day, G. Robertson, M. Zhou, *Macromol Rapid Commun*, **2002**, 23, 844-848,

¹¹⁸ J.P. Kim, J.W. Kang, J.J. Kim, J.S. Lee, *Polymer*, **2003**, 44, 4189-4195,

¹¹⁹ J. Ding, F. Liu, M. Li, M. Day, M. Zhou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 4205– 4216

¹²⁰ Kimura, K.; Tabuchi, Y.; Yamashita, Y.; Cassidy, P. E.; Fitch, J. W.; Okumura, Y. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 757–765.

¹²¹ X. You, A. Roy, S. Dunn, A.S. Badami, J. Yang, A.S. Good, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 1038–1051

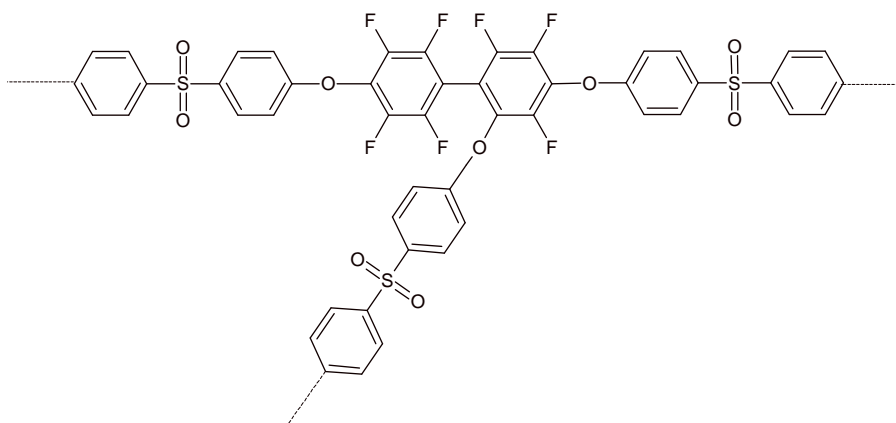


Figure 30. Réaction secondaire sur l'oligomère F-PES¹²²

L'avancement de la réaction et la structure de l'oligomère obtenu ont été analysés par RMN du ^{19}F et ^1H . Le spectre ^1H -RMN du proton de l'oligomère F-PES est montré sur la Figure 31. Les deux pics observés sont bien caractéristiques de l'unité diphenyle sulfone. Celui à 7.9 ppm correspond aux protons en ortho du motif SO_2 tandis que le pic de résonance à 7.1 ppm correspond aux protons en ortho du motif phényle éther.

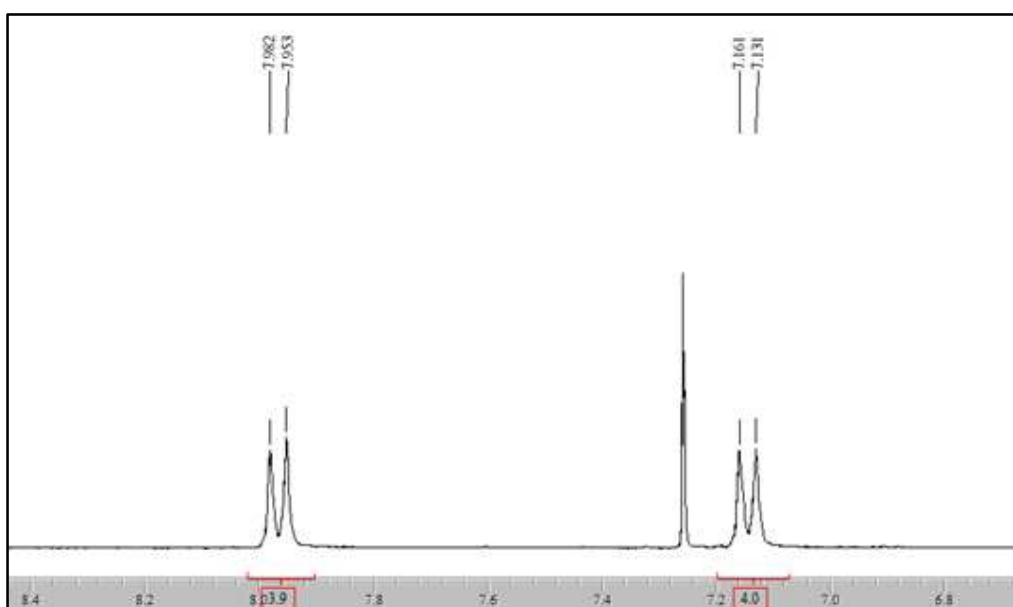


Figure 31: Spectre RMN du ^1H de l'oligomère F-PES. Solvant: CDCl_3

¹²² X.Yu, A.Roy, S. Dunn, A.S. Badami, J.Yang, A.S. Good, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2008**, 47, 1038-1051

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

Le spectre RMN du ^{19}F de l'oligomère F-PES a été interprété en se référant au spectre RMN du monomère de départ, (DFBP) (Figure 32).

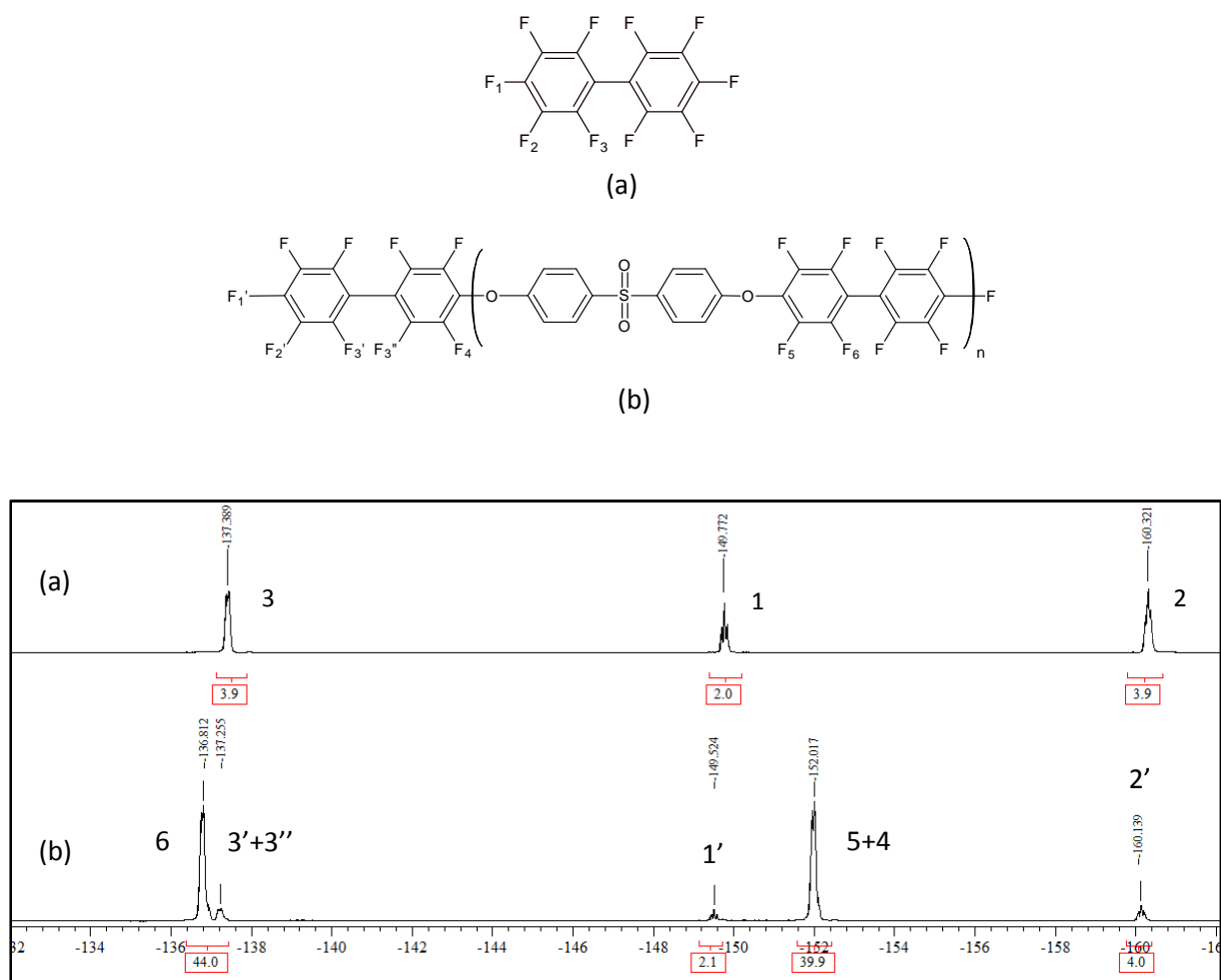


Figure 32 : (a) Spectre RMN du ^{19}F du decafluorobiphényle (DFBP) (b) Spectre RMN du ^{19}F de l'oligomère F-PES. Solvant : CDCl_3

Pour le DFBP, le triplet situé à -149.8 ppm a été attribué aux fluors situés en position para, de la liaison biphenyle, le triplet à -160.3 ppm et le doublet à -137.4 ppm ont été attribués respectivement aux fluors en position ortho et méta de cette même liaison biphenyle. En ce qui concerne le spectre ^{19}F -RMN de l'oligomère, on observe deux pics très intenses qui correspondent aux DFBP di-substitué : à -136.8 ppm attribués aux atomes de fluor situés en position méta par rapport à la liaison phényle éther et à -152.0 ppm correspondant aux fluors situés en position ortho de cette liaison phényle éther. Les pics correspondant aux

cycles aromatiques des extrémités des chaînes ont presque les mêmes déplacements chimiques que ceux du DFBP, à savoir -149.5 ppm, -160.1 ppm et -137.2 ppm¹²¹. A partir des spectres RMN du ¹⁹F de l'oligomère F-PES il est possible de déterminer :

- Le degré de polymérisation en nombre (Xn)
- La masse molaire moyenne en nombre (Mn)

Le degré de polymérisation moyen peut être déterminé à partir des valeurs des intégrales des fluors 2' (IF_{2'}), situés à l'extrémités de chaîne, et 5 (IF₅), situés sur la chaîne, selon la relation suivante :

$$X_n = 2.0 * \frac{IF_5}{IF_{2'}} = 2.0 * \frac{(41.3 - 4.0)}{4.0} = 18.7$$

ou IF₅ = IF₅-IF₄ ; et IF₄=IF_{2'}

La masse molaire moyenne est déterminée selon la relation écrite ci-dessous :

$$M_n = (X_n * M_{u.s.}) + M_{ex} = (18.7 * 272.28 \text{ g/mol}) + 334.11 \text{ g/mol} = 5425 \text{ g/mol}$$

ou M_{u.s.} est la masse de l'unité structurale et M_{ex} est la masse de l'extrémité de la chaîne

L'augmentation de la masse molaire de l'oligomère F-PES déterminée par RMN du ¹⁹F a été suivie en fonction du temps de réaction, et les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 10.

	Xn visé	Mn visée (g/mol)
	17.1	5000
t (min)	Xn calculé (¹⁹F-RMN)	Mn (g/mol) calculée (¹⁹F-RMN)
60	12	3500
90	19	5500
120	19	5500
1440	19	5500

Tableau 10: Evolution des masses molaires en nombre et du degré de polymérisation moyen en fonction du temps de réaction

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

Après environ quatre-vingt-dix minutes de réaction, la masse molaire est proche de la valeur visée. La masse molaire de l'oligomère obtenue après un temps de réaction de vingt-quatre heures a été déterminée par SEC-MALLS (chromatographie à exclusion stérique couplée à un détecteur à diffusion de lumière aux multiangles) (Tableau 11).

Oligomère F-PES	
SEC-MALLS	
Mn (g/mol)	$7 \times 10^3 (\pm 12\%)$
Mw (g/mol)	$1.30 \times 10^4 (\pm 2\%)$
Mw/Mn	1.8 $(\pm 12\%)$

Tableau 11 : Masses molaires du l'oligomère F-PES

La valeur de la masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN du ^{19}F est très proche de la valeur attendue, alors que celle déterminée par SEC-MALLS est plus élevée d'environ 2000 g/mol par rapport à la valeur attendue. Par contre, la valeur de la polydispersité égale à 2 est conforme à la valeur théorique établie par la théorie de la polycondensation.

II-1.2. Synthèse des oligomères PES

Des oligomères PES ayant une masse molaire de : 2500, 5000 et 7500 g/mol terminés par des motifs hydroxy diphenyle ont été synthétisés. Ceux-ci ont été obtenus par polycondensation du 4,4'-difluorodiphényle sulfone et du 4,4'-dihydroxydiphényle (Schéma 3).

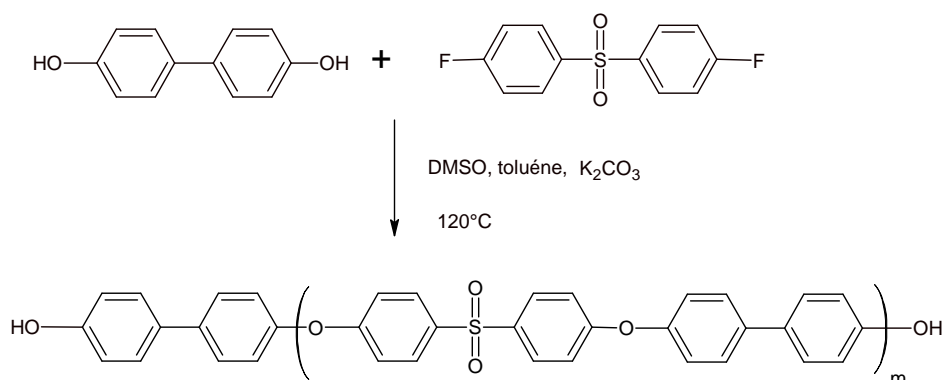


Schéma 3: Synthèse de l'oligomère PES 1 ($m= 11.5$)

Le spectre RMN de l'oligomère 2500 g/mol est présenté Figure 33.

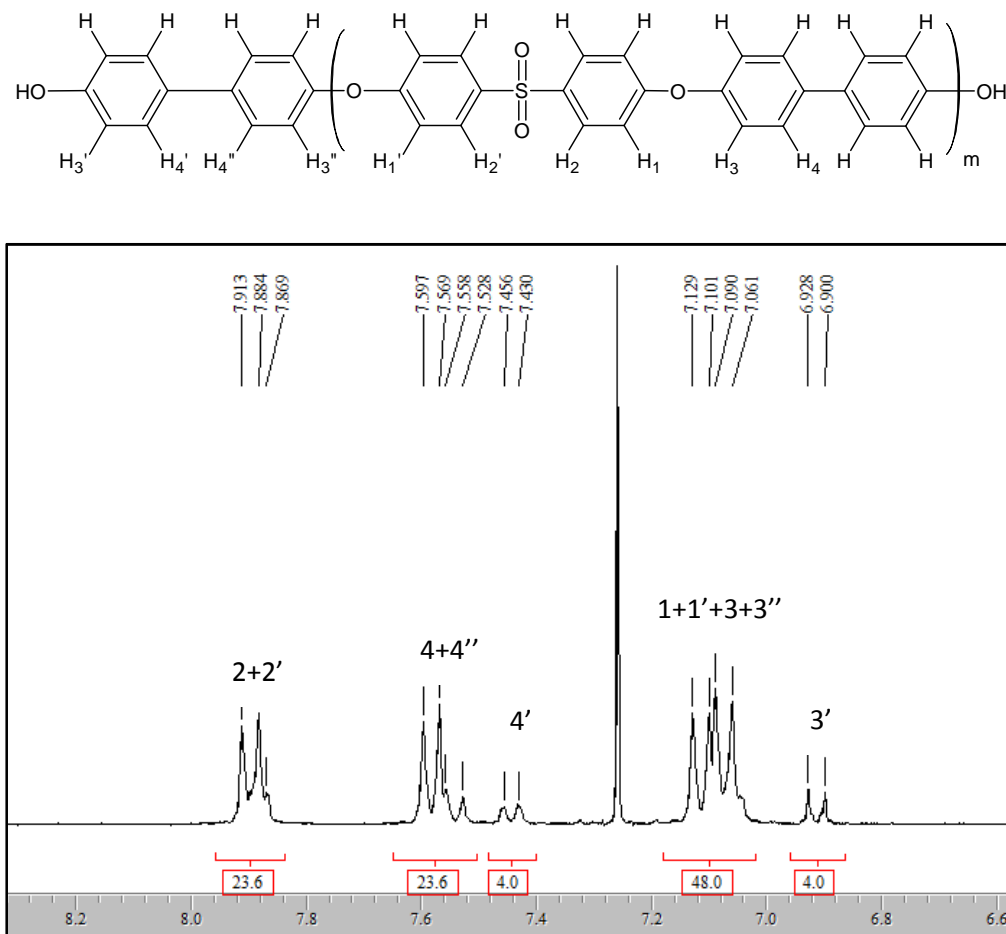


Figure 33: Spectre RMN du ^1H de l'oligomère 2500 g/mol. Solvant : CDCl_3

A partir de ce spectre, le degré de polymérisation moyen a pu être calculé en utilisant les relations suivantes :

$$X_n = 2.0 * \frac{IH_4}{IH_{3'}} = 2.0 * \frac{(23.6 - 4.0)}{4.0} = 9.8$$

$$IH_4 = IH_{4,4''} - IH_{4'}; \text{ ou } IH_{4'} = IH_{4''} = IH_{3'} = 4$$

La masse molaire moyenne est déterminée selon la relation écrite ci-dessous :

$$M_n = (X_n * M_{u.s.}) + M_{ex.} = (9.8 * 200.22 \text{ g/mol}) + 186.21 \text{ g/mol} = 2148 \text{ g/mol}$$

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

Dans le cas de l'oligomère PES 1 la valeur obtenue est très proche de la valeur attendue (Tableau 12). En revanche, compte tenu de la faible intensité des pics de résonance correspondant aux protons des noyaux benzéniques constituant les extrémités de chaînes, les valeurs des intégrales de ces pics n'ont pas permis de calculer de façon précise le degré de polymérisation des oligomères de masse molaire 5000 g/mol et 7500 g/mol

Mn visée (g/mol)	Mn exp (g/mol) RMN ¹H	Xn visé	Xn calculé ¹H-RMN
2500	2200	11.5	9.8

Tableau 12: Comparaison entre les valeurs Mn et Xn théoriques avec celles déterminées par RMN ¹H

Les Mn, Mw déterminées par SEC-MALLS sont présentées dans le (Tableau 13). Comme on peut le constater, elles sont en bon accord avec celles visées. La polydispersité augmente légèrement avec l'augmentation de la masse molaire (Tableau 13) en accord avec ce qui est attendu pour une réaction de polycondensation.

Mn visée (g/mol)	Mn exp (g/mol)	Mw exp (g/mol)	Polydispersité Mw/Mn
2500	2.9 ×10 ³ (±3%)	4.80 ×10 ³ (±1%)	1.70 (±3%)
5000	5.9 ×10 ³ (±7%)	1.10 ×10 ⁴ (±1%)	1.9 (±7%)
7500	8.7 ×10 ³ (±5%)	1.80 ×10 ⁴ (±1%)	2.0 (±5%)

Tableau 13: Caractérisation des oligomères PES par SEC-MALLS

II-1.3. Préparation des copolymères à blocs

Le procédé de polymérisation utilisé permet de réduire sensiblement le temps de synthèse par rapport à l'approche multi étapes mais aussi le volume de solvant nécessaire, a nécessité un travail d'optimisation important.

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

Dans la première phase de la synthèse le bloc PES est obtenu par polycondensation entre la 4,4'-difluorodiphényl sulfone et le 4,4'-dihydroxy diphenyle. Les quantités de monomère sont calculées de façon à obtenir des oligomères de masses molaires bien définies (2500, 5000 et 7500 g/mol) et terminés par des groupes phénols. Dans un deuxième temps, les monomères constituant le bloc F-PES (la 4,4'-dihydroxydiphényle sulfone et le décafluorobiphényle) sont ajoutés dans un rapport molaire permettant de fixer la longueur de ces blocs. Comme la quantité de monomère décafluorobiphényle est toujours supérieure à celle du dihydroxybiphényle, l'association des deux types de blocs peut donc se produire durant cette phase de polymérisation.

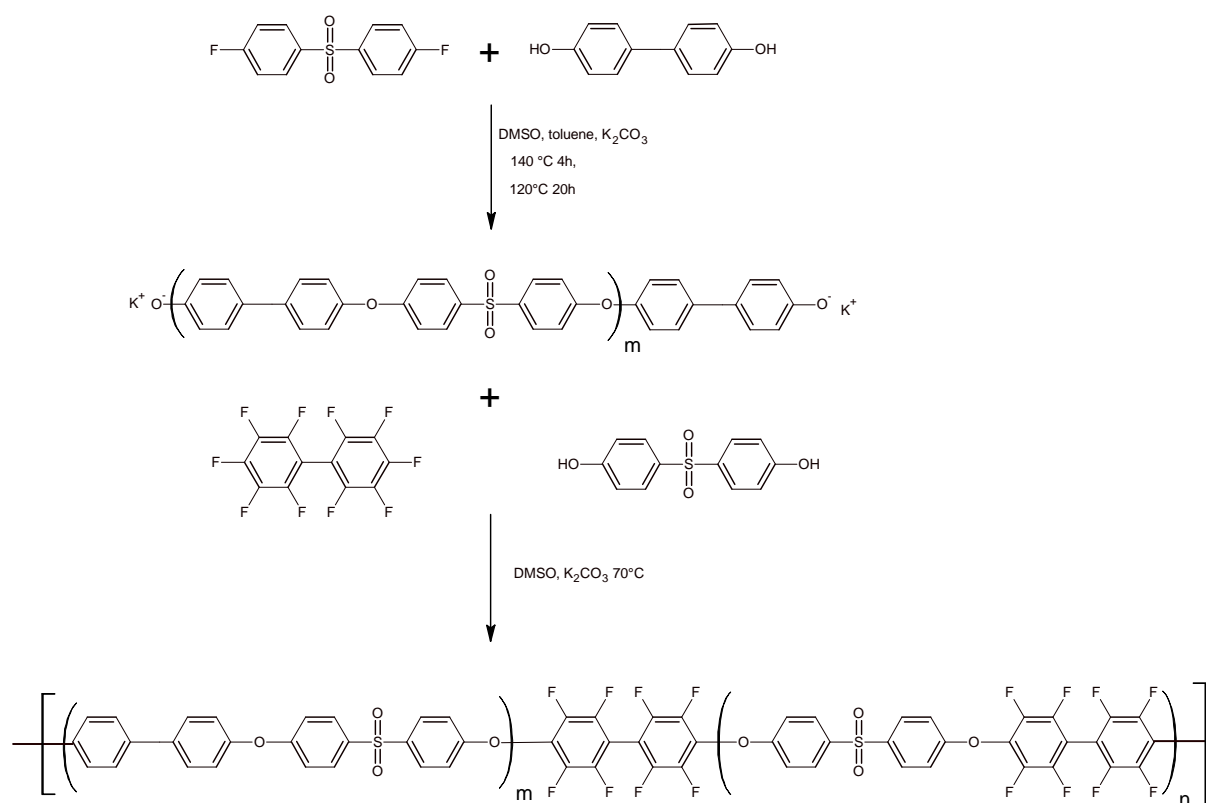


Schéma 4 : Synthèse des copolymères à blocs « one pot »

Cette deuxième partie de la polycondensation a été réalisée à une température de $70\text{ }^\circ\text{C}$, température inférieure à celle retenue pour la préparation des oligomères F-PES. En effet, si à $80\text{ }^\circ\text{C}$, température à laquelle la synthèse des oligomères a été réalisée sans réaction secondaire, des ramifications et réticulations ont été observées pour la préparation des copolymères à cette température. Cette différence peut être due à la plus forte viscosité du milieu réactionnel.

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

Si ce procédé de polymérisation permet d'obtenir facilement des copolymères à blocs il présente néanmoins des limites notamment dans le cas où on veut obtenir des blocs issus de la deuxième phase de polymérisation avec des faibles masses. En effet dans ce cas la probabilité que deux extrémités de deux blocs issus de la première phase de polymérisation réagissent avec une unité monomère décafluorobiphényle n'est plus négligeable. Cette probabilité peut augmenter d'ailleurs en fonction de la réduction de la taille visée du second bloc. Dans le cas d'un copolymère constitué par deux blocs de taille égale à 5000 g/mol, la probabilité qu'une molécule de décafluorobiphényle puisse réagir avec une extrémité phénate de l'oligomère PES est de 1 sur 10. Comme la taille de F-PES est toujours la même, le rapport molaire entre le bloc PES et les monomères constituant le bloc F-PES reste toujours le même. Cependant la viscosité de milieu de réaction change car la taille des blocs PES varie entre 2500 et 7500 g/mol.

Le temps de réaction après l'ajout des deux monomères (le décafluorobiphényle et le 4,4'-dihydroxy diphényle sulfone) est légèrement différent selon la longueur du bloc PES précédemment synthétisé (Tableau 14). En fait l'augmentation de la longueur du bloc PES, augmente la viscosité du milieu réactionnel et influence la vitesse de réaction de polycondensation. Les temps de réaction sont résumés dans le tableau suivant :

t de réaction (min)	Copolymère / taille des blocs (PES-F-PES)
140	PES-F-PES 1 / 2500-5000
120	PES-F-PES 2 / 5000-5000
90	PES-F-PES 3 / 7500-5000

Tableau 14: Temps de réaction pour la synthèse des différents copolymères à blocs

Les trois copolymères aromatiques à blocs obtenus ont été caractérisés par RMN du ^{19}F et du ^1H .

II-1.4. Caractérisation RMN des copolymères à blocs

L'analyse préalable des spectres RMN des oligomères PES et F-PES, nous a permis d'interpréter plus facilement les spectres RMN du ^1H et du ^{19}F des copolymères à blocs PES-F-PES. Le spectre RMN ^1H (Figure 34) du copolymère à blocs montre les pics caractéristiques

des deux oligomères, PES et F-PES, ce qui prouve au moins de manière qualitative la formation des blocs PES et F-PES.

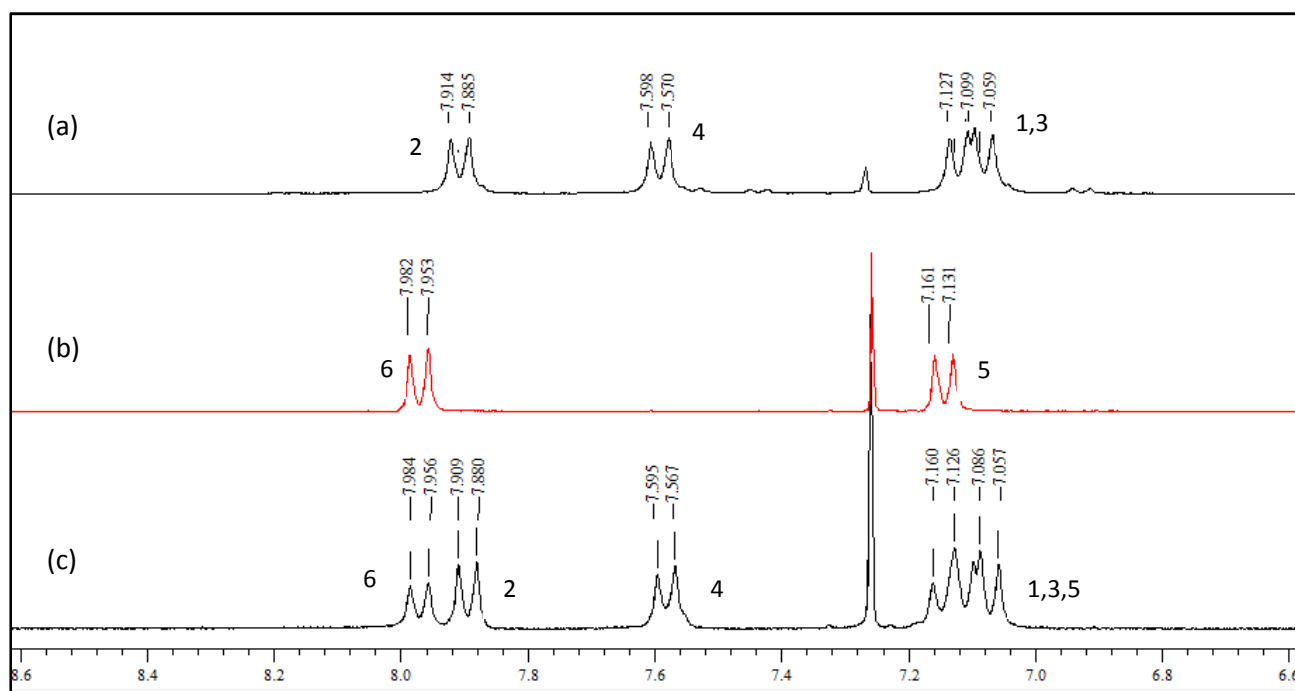
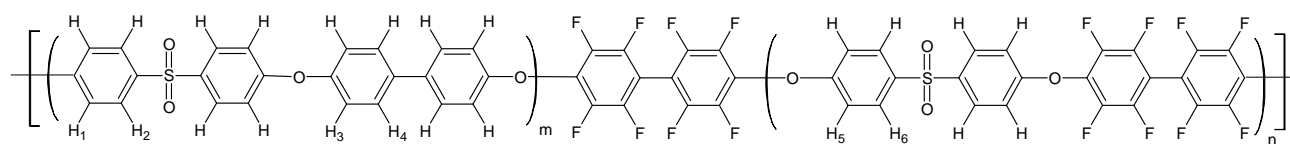


Figure 34: (a) Spectre RMN ^1H de l'oligomère PES. Solvant : CDCl_3 (b) Spectre RMN du ^1H de l'oligomère F-PES. Solvant : CDCl_3 (c) Spectre RMN du ^1H d'un copolymère à blocs PES-F-PES Solvant : CDCl_3

Sachant que chaque unité de répétition des blocs PES et F-PES est constituée d'une unité monomère diphenyle sulfone, on peut considérer que le rapport entre l'intégrale du signal des noyaux hydrogène des unités diphenyle sulfone du bloc PES, et l'intégrale des noyaux hydrogène des unités diphenyle sulfone du bloc F-PES est proportionnel au rapport entre le degré de polymérisation moyen en nombre du bloc PES ($X_{n_{PES}}$) et du bloc F-PES ($X_{n_{F-PES}}$). Pour les trois copolymères synthétisés, les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs attendues (Tableau 15).

$$\frac{Xn_{PES}}{Xn_{F-PES}} = \frac{I_{PES}}{I_{F-PES}}$$

I_{PES} = intégrale des unités diphenyle sulfone, du bloc PES

I_{F-PES} = intégrale des unités diphenyle sulfone du bloc F-PES

Copolymères à blocs	$(Xn_{PES} / Xn_{PF-PES})_{visé}$	(Xn_{PES} / Xn_{PF-PES}) calculé 1H -RMN
PES-F-PES 1	0.67	0.60
PES-F-PES 2	1.40	1.31
PES-F-PES 3	2.13	2.05

Tableau 15 : Comparaison entre les valeurs Xn_{PES} / Xn_{F-PES} visés et obtenues par RMN

L'interprétation des spectres RMN du ^{19}F a aussi été faite en se basant sur les données obtenues à partir de l'analyse des spectres RMN de l'oligomère F-PES. Ainsi on observe pour les copolymères PES-F-PES, les pics correspondant aux noyaux fluor de la chaîne F-PES à -136.7 ppm et -151.9 ppm. D'autres pics, de plus faible intensité, relatifs aux noyaux fluor des motifs des extrémités de chaîne sont visibles à -149.5 ppm, -160.1 ppm. On distingue également trois autres pics à -137.7 ppm, -152.2 ppm, et -152.6 ppm qui ont été attribué aux noyaux fluor des unités de liaison biphenyle octafluorés entre un bloc PES et F-PES (Figure 35).

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs



Figure 35: Spectre RMN ^{19}F du copolymère à blocs PES-F-PES 2. Solvant CDCl_3

Pour attribuer correctement les déplacements chimiques aux différents noyaux de fluor et notamment à ceux entre les blocs PES et F-PES, un polymère constitué par des blocs PES liés par des unités de decafluorobiphényle (qu'on va noter PES-DF) a également été synthétisé (Schéma 5).

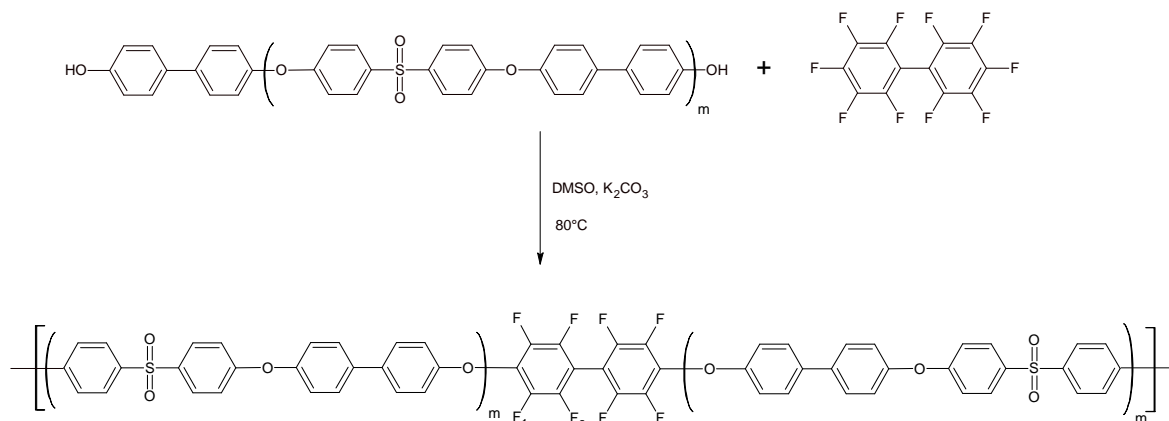


Schéma 5: Synthèse du copolymère PES-DF

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

La synthèse de ce polymère (réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que le F-PES) nous permet également d'évaluer si le copolymère à blocs contient des séquences PES-DF qui peuvent provenir de la réaction entre une molécule de decafluorobiphényle et de deux blocs PES. Le spectre RMN du ^{19}F de ce copolymère est montré sur la Figure 36.

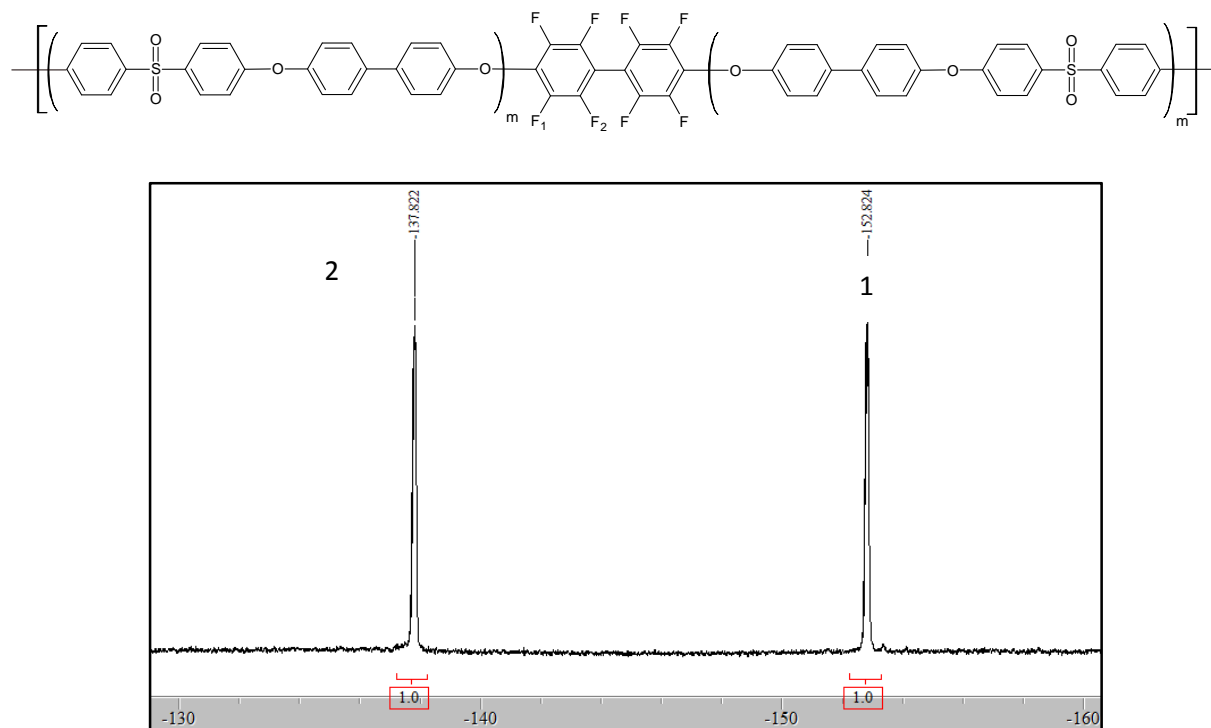


Figure 36 : Spectre RMN du ^{19}F du copolymère PES-DFBP. Solvant CDCl_3

Dans le cas du polymère PES-DF, les atomes de fluor qui sont en position ortho par rapport à la liaison diphényle éther ont un déplacement chimique à -137.82 ppm qui est très proche de celui observé dans le cas des copolymères à blocs. Les atomes de fluor qui sont en position méta par rapport à la liaison diphényle éther, ont un déplacement chimique à -152.82 ppm. Le spectre du copolymère à blocs PES-F-PES ne montre aucun pic d'intensité mesurable à ce déplacement chimique. Cependant les deux pics légèrement déplacés (152.2 ppm, et -152.6 ppm) doivent correspondre aux fluors du DF à la jonction entre les deux blocs. Ces résultats nous permettent de conclure que dans le squelette à blocs les séquences PES-DF ne sont pas présentes ou leur concentration est trop faible pour être détectée par la RMN.

Les $X_{n_{F-PES}}$, et la masse molaire du bloc F-PES ont été calculés à partir du spectre RMN du ^{19}F (Figure 35) en faisant le rapport entre les intégrales des fluors situés en position 6 et les fluors situés à l'extrémité de bloc F-PES, donc à la jonction entre les blocs (équation ci-dessous).

$$X_{n_{F-PES}} = 2.0 * \frac{(IF_{6,3} - IF_2)}{IF_2} = 2.0 * \frac{(39.5 - 4.0)}{4.0} = 17.8$$

$IF_6 = IF_{6,3} - IF_3$; IF_3 se chevauche avec IF_6 mais sa valeur est égale à IF_2 . Les valeurs des intégrales de F_9 et $F_{9'}$ ne sont pas été déterminées car elles sont très faibles.

La masse molaire moyenne est déterminée selon la relation écrite ci-dessous :

$$M_n = (X_n * M_{u.s.}) + M_{ex.} = (17.8 * 272.28 \text{ g/mol}) + 334.11 \text{ g/mol} = 5180 \text{ g/mol}$$

Les valeurs de $X_{n_{F-PES}}$ et de la masse molaire du bloc F-PES obtenues pour les trois copolymères aromatiques à blocs sont présentées dans le Tableau 16.

Bloc copolymère	$(X_{n_{F-PES}})$ visé	$(X_{n_{F-PES}})$ calculé ^{19}F -RMN	Mn visée (g/mol)	Mn exp (g/mol) ^{19}F -RMN
PES-F-PES 1	17.1	17.0	5000	5000
PES-F-PES 2	17.1	18.0	5000	5200
PES-F-PES 3	17.1	18.0	5000	5200

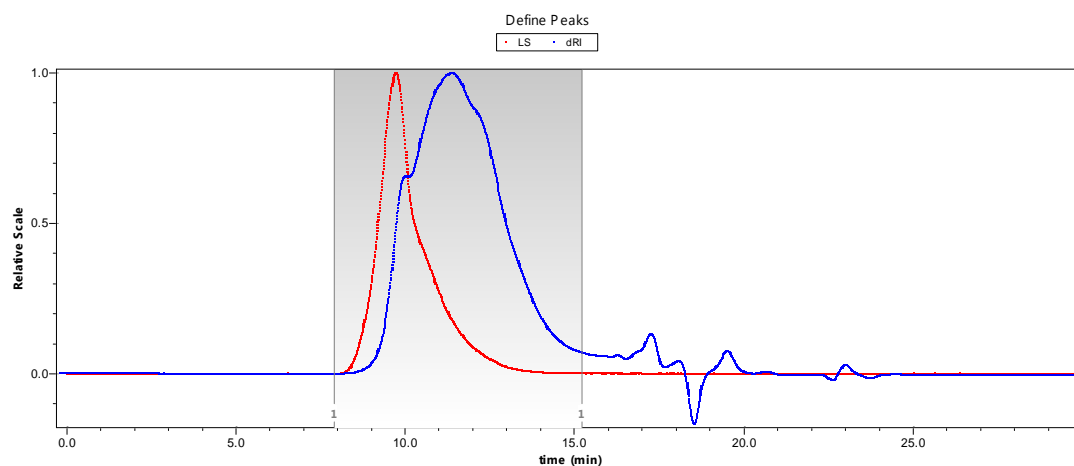
Tableau 16: Comparaisons entre les valeurs théoriques et celles déterminées par RMN pour les blocs F-PES

Les valeurs du degré de polymérisation moyen, X_n , pour les blocs perfluorés, et la masse molaire moyenne en nombre sont très proches de la valeur visée, ce qui prouve que notre approche de synthèse « one pot » conduit avec succès à la formation des copolymères à blocs.

II-1.5. Analyse des masses molaires par SEC-MALLS

Nous avons tenté, comme pour les oligomères, de déterminer les masses molaires des copolymères à blocs par SEC-MALLS. Quelques difficultés ont été rencontrées pour filtrer les solutions de polymère à injecter. En effet, une simple filtration sur 0.45 microns comme effectuée classiquement n'a pas été possible dans notre cas. Ce problème peut s'expliquer par une forte viscosité due soit à de très hautes masses molaires des copolymères, soit à la formation de microgels (polymère faiblement réticulé), soit à une agrégation des chaînes.

Finalement, après une filtration progressive des solutions de copolymères dissous dans le DMF (qui s'est avéré meilleur solvant que le THF) nous avons pu effectuer quelques analyses par SEC-MALLS. Cependant, pour déterminer correctement les masses molaires vraies il faut que le dn/dc calculé à partir des résultats de l'analyse soit juste. Pour cela, il faut que l'échantillon injecté passe totalement à travers les colonnes. Or, nous avons remarqué que les copolymères sont en forte interaction avec la phase stationnaire (Figure 37). Un exemple de chromatogramme est présenté ci-dessous, des masses en nombre de l'ordre 90.000 g/mol et en poids 230 000 g /mol ont été obtenues mais tenant compte de la forme de la courbe, de sa largeur et des problèmes de filtration ces valeurs ne sont pas exploitables.



Couleur bleu : signal du refractomètre ; Couleur rouge : signal du détecteur diffusion de la lumière

Figure 37: Chromatogramme SEC-MALL du squelette aromatique à bloc PES-F-PES 1

II-2. Bromation des copolymères à blocs

La bromation d'un noyau aromatique peut avoir lieu en présence de Br_2 dans un solvant comme le dichlorométhane^{123,124,125}. Dans le cas de nos copolymères, pour s'assurer de la bromation de chaque noyau benzénique des motifs biphenyle constituant la chaîne PES, il a été nécessaire d'ajouter une quantité importante de brome (30 équivalents de brome par unité biphenyle). Le temps de réaction a été fixé à trois jours. Une nette amélioration de la cinétique de cette réaction a été observée quand l'acide acétique est ajouté dans le milieu réactionnel. En fait le temps de réaction a été réduit de trois jours à 24 heures.

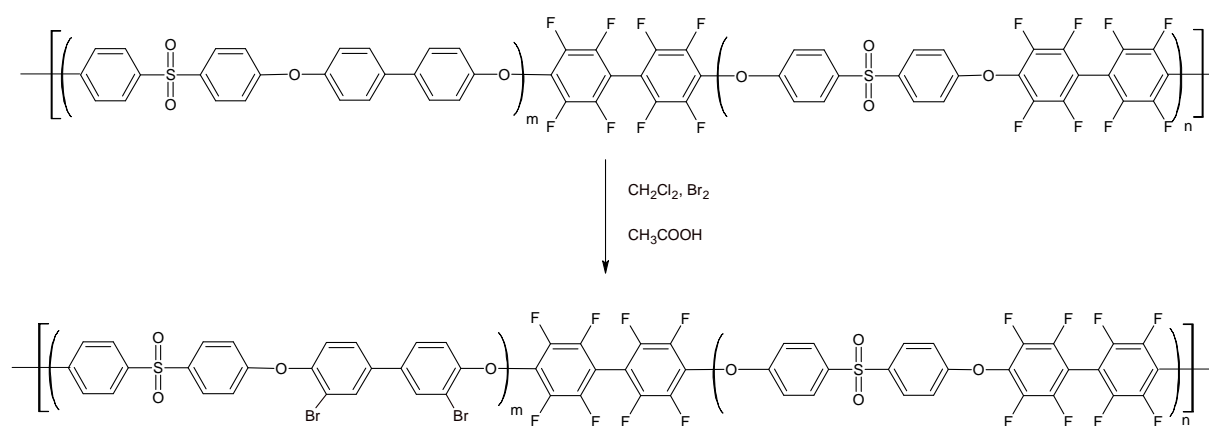


Schéma 6: Bromation de la séquence PES du copolymère à blocs

II-2.1. Caractérisation RMN des copolymères à blocs bromés

Le taux de bromation des copolymères a été évalué par RMN ^1H , en faisant le rapport entre les valeurs des intégrales des différents pics et par analyse élémentaire. Les spectres RMN ^1H d'un copolymère à blocs avant et après la réaction de bromation sont montrés dans la Figure 38.

¹²³ T.Nakagawa, K.Nakabayashi, T.Higashihara, M.Ueda, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2011**, 49 2997-3003

¹²⁴ M.J.Marks, J.K. Sekinger, *Polymer*, **1995**, 36, 209-215

¹²⁵ M.D.Guiver, O.Kutowi, US Patent, 4999415, **1991**

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

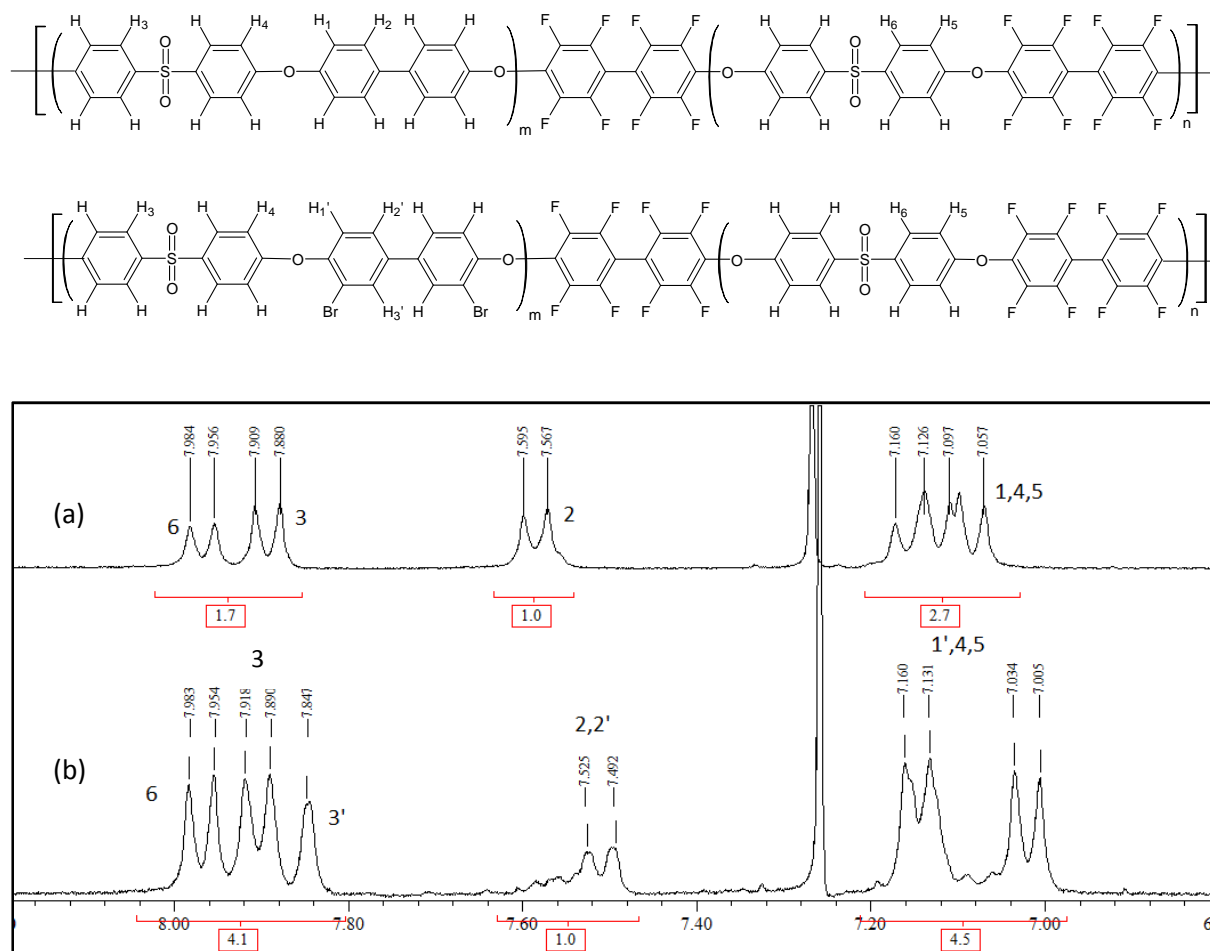


Figure 38 : (a) spectre RMN ^1H du copolymère PES-F-PES 2 (b) Spectre RMN ^1H du copolymère Br-PES-F-PES 2. Solvant CDCl_3

Le taux de bromation (τ_{Br}) sera donné par le nombre d'unité bromé sur le nombre d'unités totales.

$$I_1 = (4 + (4/a)) \cdot x + (4 + (4/a) + 2) \cdot y$$

$$I_2 = 4x + 2y$$

$$\tau_{\text{Br}} = y / (y + x) \cdot 100$$

I_1 est la valeur de l'intégrale correspondant au premier groupe de pics (7.8-7.9 ppm). Dans ce massif on retrouve les pics correspondant aux protons en position ortho par rapport aux groupes SO_2 contenus dans les deux blocs (4 protons de PES – H₃, 4 protons de F-PES – H₆) et les protons en position ortho par rapport aux atomes de brome (H_{3'}). Le coefficient « a » représente le rapport entre le nombre d'unité répétitive du bloc PES et le nombre d'unité répétitive du bloc F-PES, ($X_{\text{nPES}} / X_{\text{nF-PES}}$).

I_2 est la valeur de l'intégrale correspondant au deuxième groupe des pics (7.49-7.52 ppm) dans lequel sont contenus les protons situés en position para par rapport aux atomes de brome H_2 (2 protons par unité structurale) plus les H_2 des unités structurales qui n'ont pas été bromés (4 protons par unité structurale).

x – nombre d'unités structurales qui ont été pas bromées

y- nombre d'unités structurales bromées

Les taux de bromation des différents blocs copolymères déterminés par le spectre RMN du 1H sont donnés dans le Tableau 17.

Copolymère à blocs	"a"	Taux de bromation(%)
Br-PES-F-PES 1	0.67	90
Br-PES-F-PES 2	1.40	95
Br-PES-F-PES 3	2.04	95

Tableau 17: Taux de bromation des différents squelettes aromatiques à blocs.

Le pourcentage massique de brome présent sur les trois squelettes aromatiques bromés a également été déterminé par analyse élémentaire. A partir de ce pourcentage massique il est possible de calculer le nombre d'équivalent Br/ g de polymère (mék.Br/g) et aussi le taux de bromation (% en mol). Les résultats obtenus pour les différents copolymères sont donnés dans le Tableau 18.

Copolymère	mék.Br / g théorique	mék. Br/g an. élém.	τ_{Br} an. élém. (%) en mol	mékBr/g 1H -RMN	τ_{Br} 1H -RMN (%) en mol
Br-PES-F-PES 1	1.47	1.27	86	1.34	90
Br-PES-F-PES 2	2.10	1.84	88	1.98	95
Br-PES-F-PES 3	2.42	2.02	83	2.32	95

Tableau 18 : Taux de bromation déterminé par différents techniques, pour les différents copolymères

Les valeurs du taux de bromation déterminées par analyse élémentaire sont légèrement plus faibles que celles déterminées par spectre RMN du ^1H . La différence la plus notable est observée pour le copolymère Br-PES-F-PES 3.

II-2.2. Impact de la bromation sur les masses molaires

Il a déjà été publié que lors de la bromation d'un polysulfone de type Udel (polyéther sulfone)¹¹⁰ une diminution importante des masses molaires peut se produire. Ceci est expliqué par des coupures de chaînes selon un mécanisme de dégradation radicalaire dû à la présence du groupe isopropyle dans la chaîne polymère, soit par la protonation de l'oxygène suivie par une attaque nucléophile. Concernant ce deuxième mécanisme qui suppose la protonation d'un oxygène des liaisons diphenyle éther, on pouvait donc supposer que les blocs PES de nos copolymères étaient susceptibles de subir ce type de dégradation. En ce qui concerne les blocs F-PES, on peut considérer que ce mécanisme de dégradation n'est pas opérant compte tenu du fait que la protonation des ponts éther est très fortement affaiblie par l'effet électroattracteur des motifs phénylsulfones. Pour tenter d'évaluer la stabilité des séquences PES dans les conditions de modification utilisées pour la bromation et tenant compte de la difficulté d'analyser les copolymères à blocs par SEC-MALLS, nous avons envisagé de réaliser la bromation d'un homopolymère disponible commercialement (voir schéma 7) dont la structure est similaire à celle des séquences PES de nos copolymères, pour tester la stabilité de cette chaîne, et ce dans les conditions analogues.

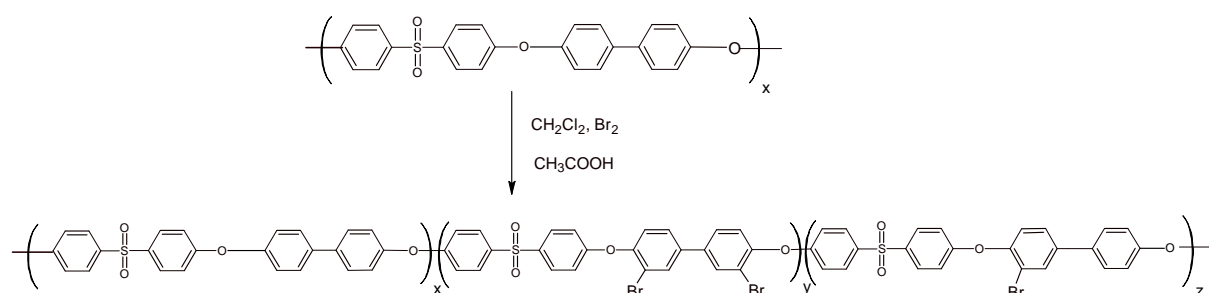


Schéma 7: Bromation du polysulfone commercial Radel® de Solvay

La masse molaire du copolymère a été mesurée par SEC-MALLS avant et après la réaction de bromation. Les masses molaires déterminées sont reportées dans le Tableau 19.

Copolymère	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
RADEL®	1.9×10^4 ($\pm 4\%$)	3.60×10^4 ($\pm 1\%$)	1.9 ($\pm 4\%$)
RADEL-Br	2.9×10^4 ($\pm 4\%$)	5.20×10^4 ($\pm 1\%$)	1.8 ($\pm 4\%$)

Tableau 19 : Evolution des masses molaires du Radel lors de la bromation

Comme on peut le constater, une augmentation des masses molaires est observée après la réaction de bromation. En conclusion, on peut considérer que le protocole choisi pour réaliser cette réaction ne conduit pas à des coupures de chaînes.

II-3. Greffage de séquences perfluorées sulfonées sur les copolymères à blocs bromés

La réaction d'Ullmann concerne généralement le couplage entre deux noyaux aromatiques halogénés et ce en présence d'un catalyseur au cuivre (Schéma 8). Cette réaction est beaucoup utilisée pour synthétiser des composés diaryles symétriques et asymétriques. La réactivité des composés halogénés dépend de la nature de l'halogène. D'une façon générale, elle augmente dans la série : $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Les fluorures aromatiques ne sont quant à eux pas réactifs dans les conditions de la réaction d'Ullmann. Cette réaction a été utilisée dans ce travail de synthèse afin de greffer la fonction ionique sur les copolymères à blocs bromés^{109,126,127,128}. Dans le cas présent, il s'agit d'un couplage asymétrique impliquant le composé perfluoré sulfoné iodé dont la structure est représentée dans la Figure 39.

¹²⁶ T. Mikani K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 452–464

¹²⁷ K. Nakabayashi, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1603–1609

¹²⁸ T. Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *Appl. Materials and Interfaces*, **2010**, 2 (6), 1714–1721

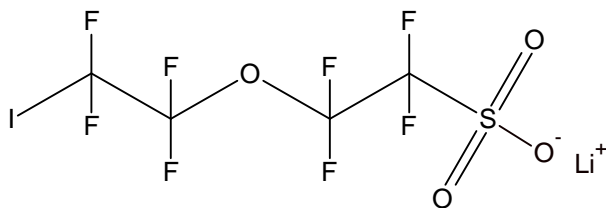


Figure 39: Structure du composé 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-iodoethoxy)éthanesulfonate de lithium

Les réactions secondaires qui peuvent également se produire, sont :

- 1) Le couplage entre deux noyaux aromatiques qui provoquerait la réticulation du polymère. Cette réaction n'a jamais été observée lors de la modification de nos copolymères. L'encombrement stérique des chaînes polymères peut être une raison pour laquelle on n'a pas observé une telle réaction.
- 2) Le couplage entre deux fonctions iodoperfluoroalkyle pour donner une chaîne perfluorée avec aux extrémités deux fonctions acide sulfonique. Cette réaction secondaire a été obtenue lors de nos synthèses. Par voie de conséquence, un excès de 50% du réactif perfluoré sulfoné iodé a été utilisé pour atteindre un taux de greffage proche de 100%

Dans ce type de réaction, le solvant le plus couramment utilisé est le diméthylsulfoxyde, mais d'autres solvants polaires aprotiques, comme le diméthylacétamide (DMAc), peuvent être également utilisés. Il a été observé que le solvant a une forte influence sur la cinétique et le rendement de réaction, ainsi avec le diméthylacétamide le couplage est partiel^{126,127,128}.

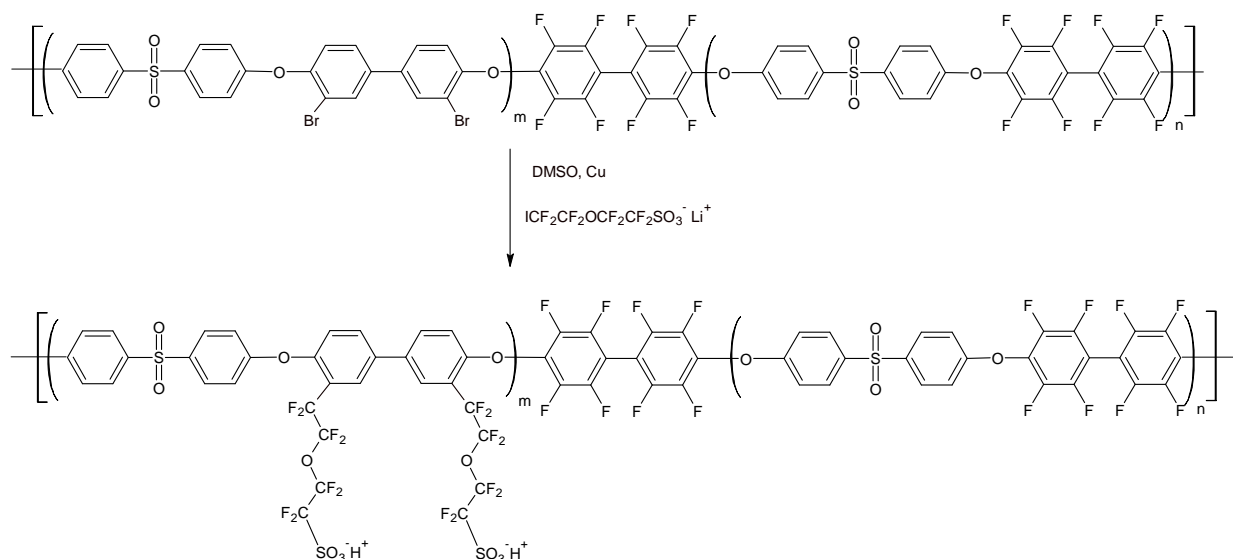


Schéma 8: Synthèse d'un copolymère à blocs porteurs de chaînes latérales perfluorées sulfonées (ps-PES-F-PES)

II-3.1. Caractérisation des ionomères (ps-PES-F-PES) par RMN

L'avancement de la réaction est suivi par l'évolution des pics situés à -111.6 ppm et à -69.8 ppm. Le pic à -111.6 ppm correspond au CF₂ directement lié à la chaîne polymère alors que le pic à -69.82 ppm correspond au CF₂-I du 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-iodoethoxy)ethanesulfonate de lithium dans le même solvant deutéré (Acétone d₆). Le spectre RMN du ¹⁹F d'un des ionomères aromatiques, est donné sur la Figure 40.

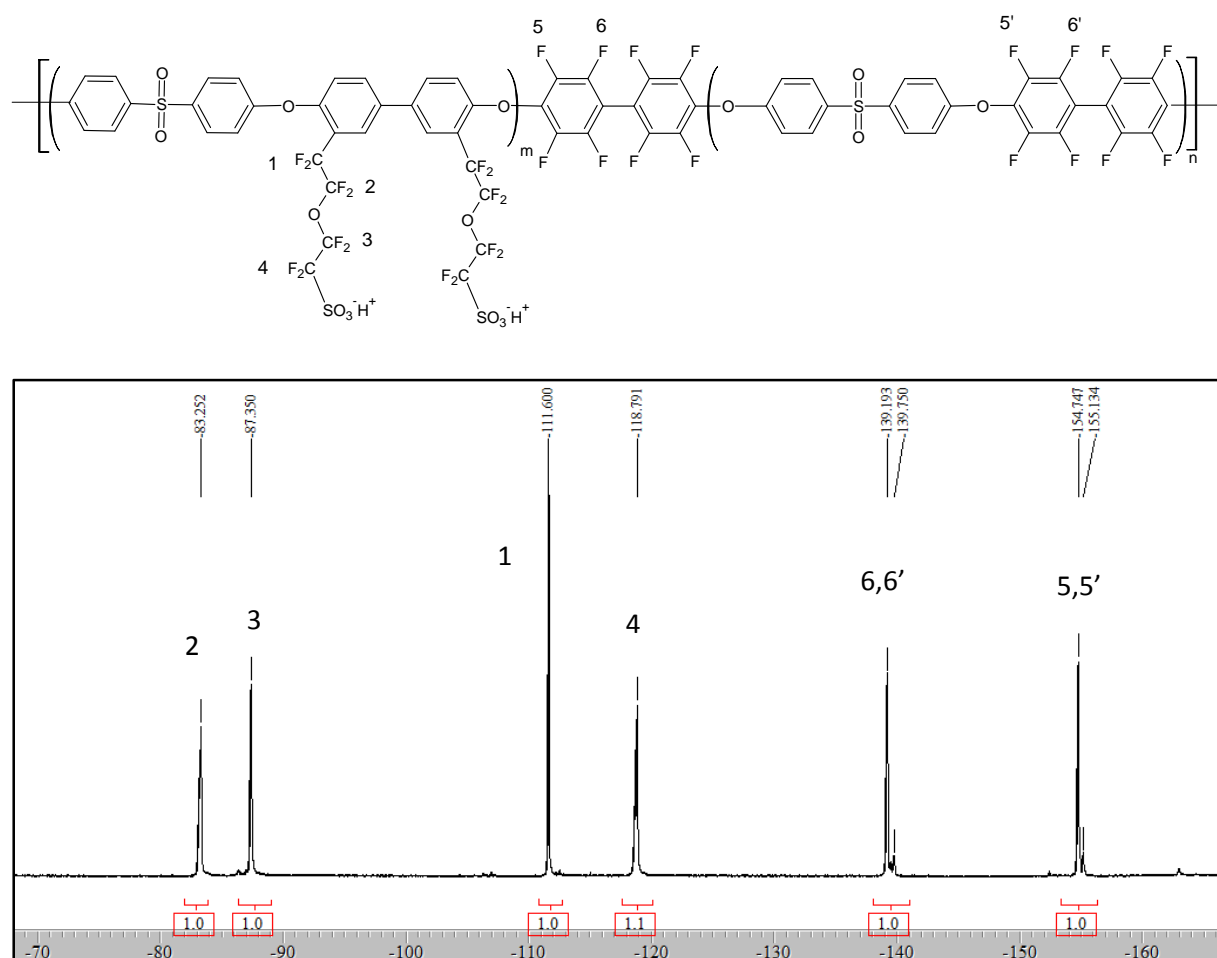


Figure 40: Spectres RMN ^{19}F du copolymère aromatique ps-PES-F-PES 2. Solvant Acétone (d_6)

Dans le spectre RMN du ^{19}F , les deux massifs situés entre -139.1 pm et -139.7 ppm, et entre -154.7 ppm et -155.1 ppm correspondent aux noyaux fluors des blocs F-PES. Les pics correspondant aux noyaux fluors des groupes CF_2 des chaînes latérales perfluoroalkylsulfonate, sont à : -83.2 ppm, -87.4 ppm, -111.6 ppm et -118.8 ppm.

Le rapport entre l'intégrale d'un des pics des noyaux fluors d'un des motifs CF_2 de la séquence latérale perfluorée, et l'intégrale du massif correspondant aux fluors du bloc F-PES, multiplié par la valeur de $(X_{\text{n}_{\text{PES}}} / X_{\text{n}_{\text{F-PES}}})$ peut donner une estimation du taux de greffage de la fonction ionique sur le bloc copolymère (voir partie détermination de la CEI).

Les analyses élémentaires ont été effectuées pour déterminer la quantité de brome encore présent sur les copolymères. Les résultats ont donné un taux de Br < 25 ppm. On peut donc considérer que la réaction de greffage est quasi quantitative Tableau 20.

Bloc ionomère	%Br (m/m) – analyse élémentaire
ps-PES-F-PES 1	< 25 ppm
ps-PES-F-PES 2	< 25 ppm
ps-PES-F-PES 3	< 25 ppm

Tableau 20: Quantité de brome résiduel pour les différents blocs ionomères aromatiques

II-3.2. Détermination des masses molaires des polymères

Des difficultés ont été rencontrées pour mettre en solution ces polymères dans le DMF entraînant des problèmes de filtration. Ceci étant, les solutions ont été analysées et ont donné des résultats peu fiables. En effet, comme on peut le voir (Figure 41), l'allure du chromatogramme obtenu (en bleu) à partir du détecteur IR laisse penser que la séparation ne se fait pas correctement. En conséquence, les résultats obtenus ne peuvent pas être considérés comme significatifs

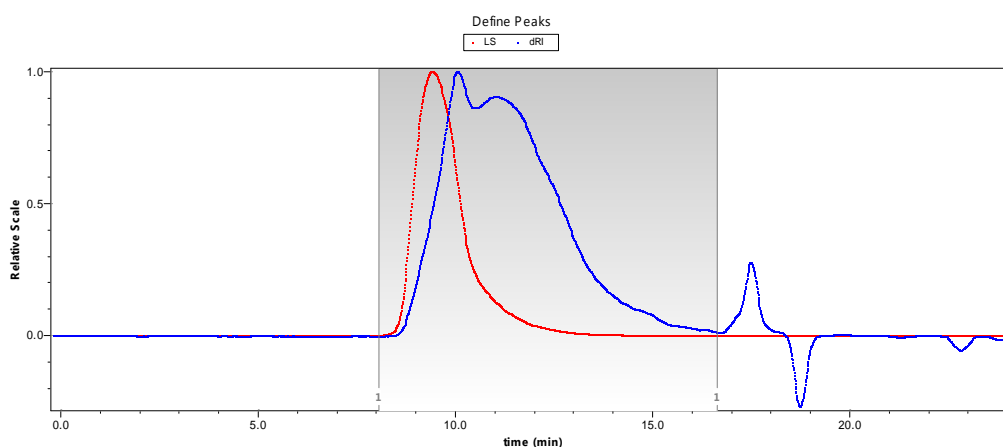


Figure 41 : Chromatogramme du copolymère à blocs ps-PES-F-PES 1

III- Synthèse d'un copolymère statistique à chaîne latérales perfluorées sulfonées

Afin de pouvoir évaluer l'effet de la structure à blocs des copolymères sur les propriétés des membranes, nous avons envisagé la synthèse d'un copolymère statistique présentant un squelette macromoléculaire analogue à celui du bloc PES. Initialement, la synthèse d'un

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

copolymère statistique contenant dans sa structure tous les monomères utilisés pour la préparation des copolymères à blocs a été envisagée pour avoir un système de référence ayant une composition chimique similaire à celle des copolymères. Malheureusement, à cause de la réactivité très différente de la 4,4'-difluorodiphénylesulfone et du décafluorobiphényle, il n'a pas été possible de synthétiser un copolymère réellement statistique. En effet, la réaction de substitution nucléophile aromatique, dans le cas du décafluorobiphényle, est effectuée à une température comprise entre 70°C et 80°C. Par contre, cette réaction nécessite une température d'au moins 100-120°C dans le cas du 4,4'-difluorodiphényl sulfone. De ce fait, pour avoir un copolymère ayant les mêmes séquences perfluorées sulfonées mais greffées statistiquement le long de la chaîne, la modification chimique du polymère commercial connu sous le nom de RADEL®^{121,129} a été effectuée (Schéma 9).

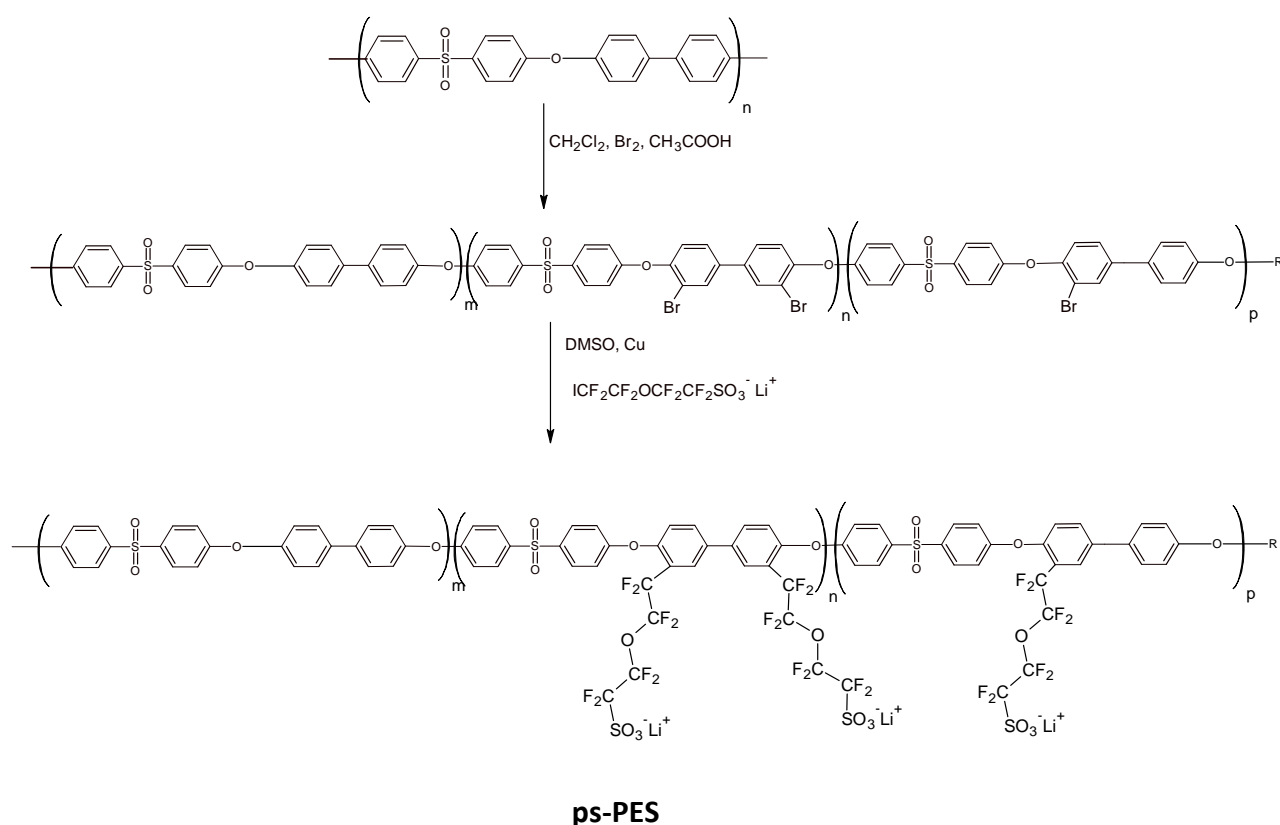


Schéma 9 : Modification chimique du Radel par greffage de séquences perfluorées sulfonées

¹²⁹ Hossein Ghassemi a, James E. McGrath b, Thomas A. Zawodzinski Jr, *Polymer*, **2006**, 47, 4132–4139

Comme pour les copolymères à blocs, l'étape de bromation et celle du greffage des groupes perfluorés sulfonés sur ce polymère ont été effectuées dans les mêmes conditions. Le taux de bromation a été calculé à partir des données obtenues par RMN ^1H du polymère modifié. La valeur obtenue est de 0.77 équivalent Br / unité de répétition. La capacité d'échange ionique (CEI) du polymère final est de 1.3 meq.H $^+$ /g de polymère.

IV- Synthèse d'un copolymère à blocs sulfonés (as-PES-F-PES)

Afin d'évaluer l'influence de l'espaceur perfluoro alkyle éther entre la chaîne et la fonction acide sulfonique sur les propriétés des membranes, un copolymère à blocs le PES-F-PES 2 a été modifié en greffant des fonctions acides sulfoniques directement sur la chaîne PES (Schéma 10). La sulfonation comme la bromation est une réaction de substitution électrophile aromatique, les sites de greffage des motifs acide sulfonique sont donc les mêmes que ce de la bromation.

La réaction de sulfonation a été effectuée en utilisant comme solvant le dichloroéthane et comme agent de sulfonation le triméthylsilyl chlorosulfonate. Il existent plusieurs agents de sulfonation mais parmi eux le triméthylsilyl chlorosulfonate a l'avantage de conduire à moins de réactions secondaires^{130,131}. De plus la forme de l'acide sulfonique greffé est l'ester triméthylsilyl sulfonate ce qui permet de garder le caractère hydrophobe du polymère et donc un milieu réactionnel toujours homogène, contrairement à d'autres agents de sulfonation¹³². Dans le cas de la sulfonation en présence d'acide chlorosulfonique, ou d'acide sulfurique concentré on peut également avoir une réaction qui ne s'opère pas de façon homogène. En effet, les chaînes plus longues précipitent une fois qu'elles commencent à être sulfonées alors que les chaînes plus courtes restent en solution.

¹³⁰ B.Baradie, C.Poinsignon, J.-Y. Sanchez, Y.Piffard, G.Vitter, N.Bestaoui, D.Foscallo, A.Denoyelle, M.Vaujany, D.Delabouglise, *J. Power Sources*, **1998**, 74, 8

¹³¹ J.F. Blanco, Q.T.Nguyen, P. Schatzel, *J Appl Polym sci*, **2002**, 84, 2461

¹³² P.Genova-Dimitrova, B.Baradie, D. Foscallo, C.Poinsignon, J.Y. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 59

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

De ce fait, celles-ci pourront être plus sulfonées que les longues chaînes ce qui conduit à une sulfonation inhomogène.^{130,131,132}

Le polymère fonctionnalisé présentant des fonctions acide sulfonique est obtenu par hydrolyse des groupes esters lors de la précipitation du polymère, dans une solution d'éthanol contenant de la soude.

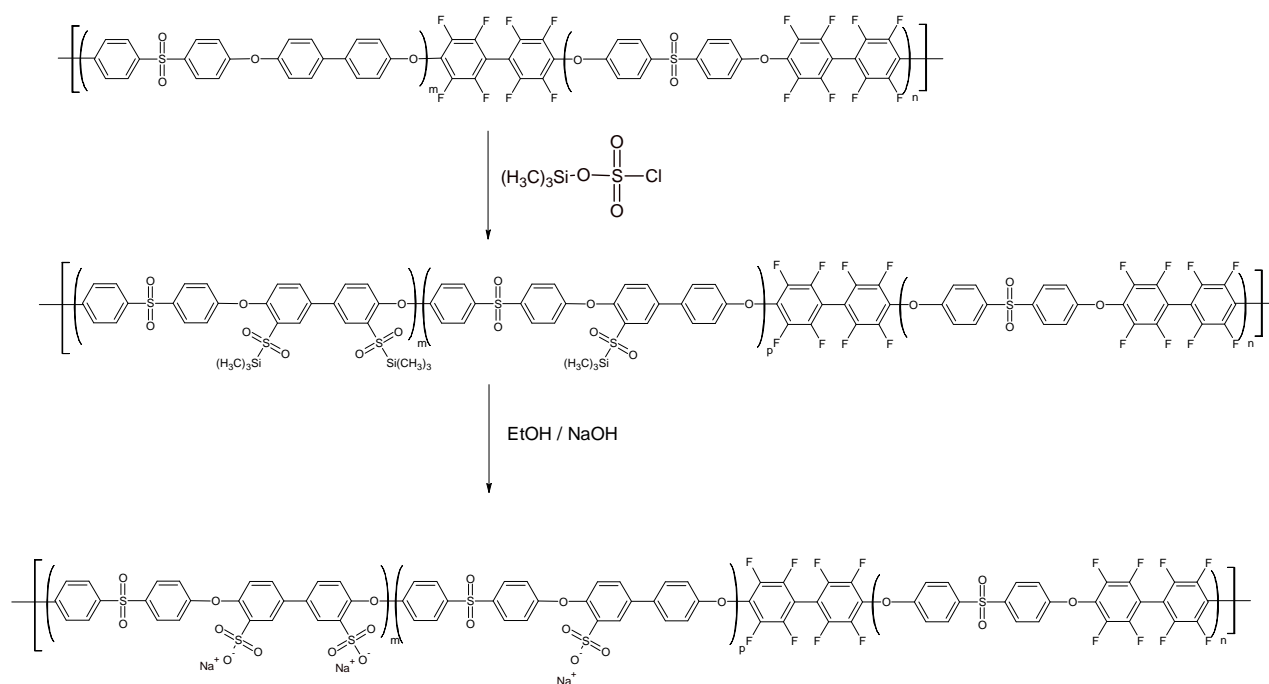


Schéma 10: Synthèse du copolymère PES-F-PES2 sulfoné

IV-1. Caractérisation du copolymère as-PES-F-PES par RMN

Les spectres RMN ^1H du copolymère avant et après la réaction de sulfonation, sont présentés sur la Figure 42.

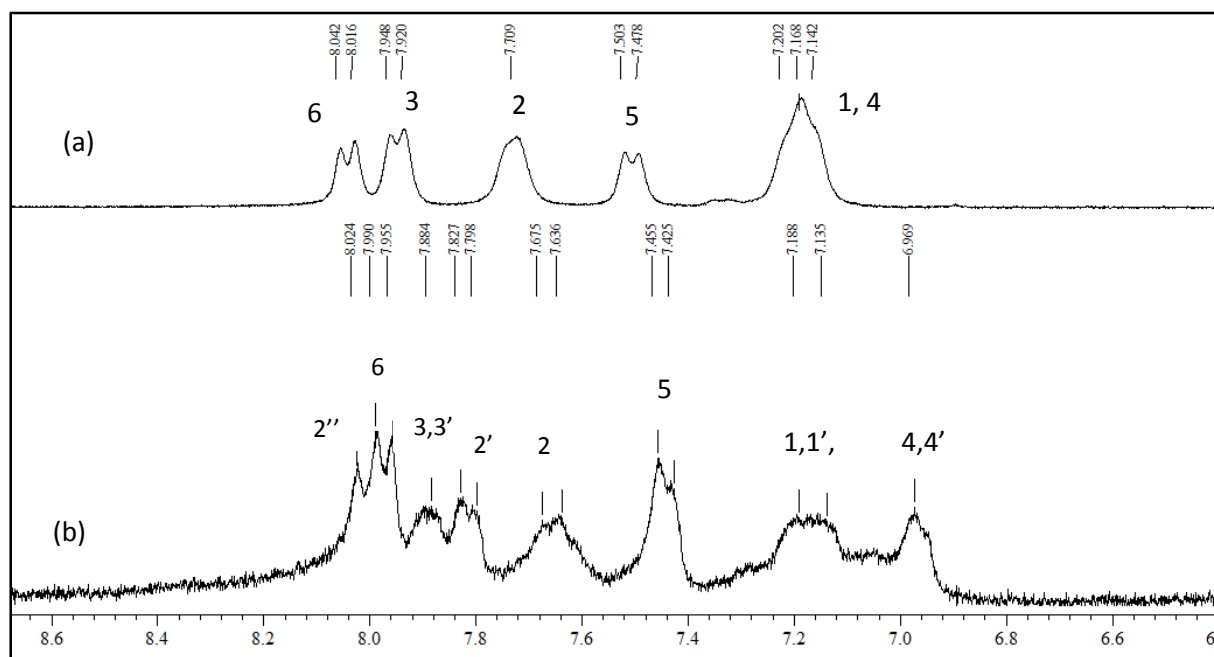
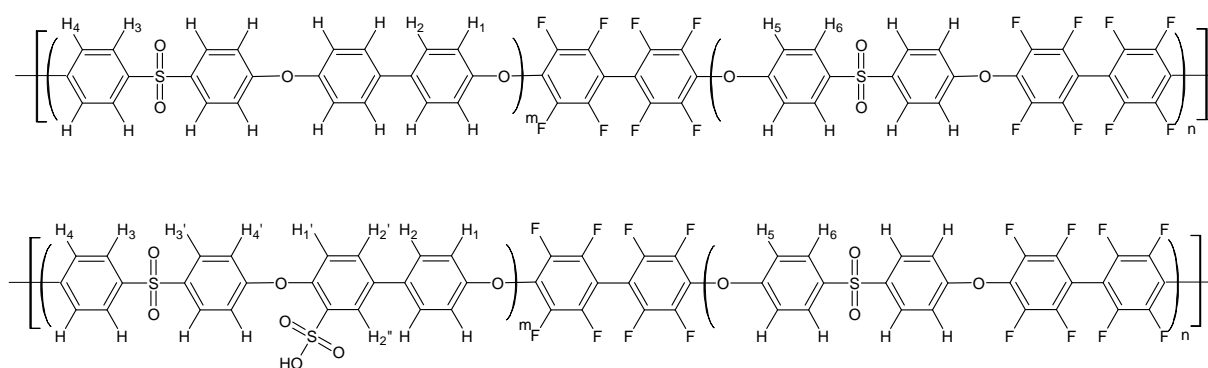


Figure 42 : (a) Spectre RMN du ^1H du copolymère PES-F-PES 2. Solvant DMSO (d_6). (b) Spectre RMN du ^1H du copolymère as-PES-F-PES. Solvant DMSO (d_6)

A cause de la viscosité très élevée de ce polymère dans le diméthylsulfoxyde, et de sa faible solubilité dans ce solvant, la résolution du spectre RMN du copolymère modifié est mauvaise. Cependant on voit l'apparition d'un pic en épaulement à 8.02 ppm qui correspond aux protons 2'' en ortho de la fonction acide sulfonique, celui à 7.20 ppm dû aux protons 1'et 4'. Enfin on relève également un nouveau pic à 7.82 correspondant aux protons 2'.

V- Détermination de la capacité d'échange ionique des différents polymères sulfonés

Les CEIs des polymères synthétisés ont été déterminées par différentes méthodes :

- Par RMN ^{19}F et ^1H
- Par dosage acide-base
- Par analyse élémentaire

V-1. Détermination par RMN

La CEI des copolymères porteurs de séquences latérales perfluorées sulfonées a été déterminée par RMN du ^{19}F (Figure 40). Dans le cas des copolymères à blocs, la CEI a été déterminée en faisant le rapport entre l'intégrale d'un pic correspondant aux noyaux fluors d'un des motifs CF_2 de la séquence latérale perfluorée et l'intégrale des pics correspondant aux noyaux fluors du bloc F-PES. La relation qui permet d'estimer le taux de greffage par le spectre RMN du ^{19}F est donné ci-dessous :

$$\text{CEI}_{\text{RMN}} = \frac{I_1}{[(I_2 - I_3) * a]} * \text{CEI}_{\text{théorique}}$$

I_1 = intégrale du groupe CF_2 de la fonction ionique

I_2 = intégrale du massif correspondant aux fluors du bloc F-PES

I_3 = intégrale relatif aux fluors à l'extrémité du bloc F-PES

($a = X_{\text{n}_{\text{PES}}} / X_{\text{n}_{\text{F-PES}}}$) : rapport entre le nombre d'unités structurales du bloc PES et le nombre d'unités structurales du bloc F-PES.

La CEI théorique a été fixée en considérant qu'une unité de répétition du bloc PES modifié contenait deux séquences latérales perfluorées sulfonées.

Le CEI théorique est déterminée selon la relation suivante :

$$CEI_{théorique} = \frac{Xn_{PES}}{(Mn_{ps-PES} + Mn_{F-PES})}$$

Mn_{F-PES} : masse molaire moyenne du bloc F-PES.

Mn_{ps-PES} : masse molaire moyenne du bloc PES fonctionnalisé avec les fonctions acides perfluorosulfoniques

La CEI du polymère statistique ps-PES a été déterminée par RMN ^{19}F et 1H en utilisant un composé étalon, le 2,2,2-trifluoroéthanol. Dans ce cas l'utilisation d'un tel composé était nécessaire car la chaîne macromoléculaire ne contient pas de noyaux aromatiques fluorés. Les valeurs obtenues pour tous les polymères sont reportées dans le Tableau 21.

V-2. Détermination par dosage acido-basique

Il existe deux méthodes:

- 1) La titration des fonctions acides en milieu organique⁷²
- 2) La rétro-titration des fonctions acides en milieu aqueux

La titration en milieu organique est effectuée par dosage d'une solution de polymère dissous dans un solvant organique, avec une solution de NaOH dissous dans le même solvant organique. Le solvant organique généralement utilisé est le diéthylèneglycol monométhyle éther, dans lequel on peut dissoudre le NaOH mais aussi un grand nombre de polymères sulfonés⁷². Cette méthode présente l'avantage d'être plus rapide et plus précise que la rétro-titration. Dans le cadre de ce travail, elle a été utilisée pour la titration des copolymères à blocs ps-PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 2, ps-PES-F-PES 3, et pour le polymère statistique ps-PES. Pour le polymère as-PES-F-PES, dû à sa très mauvaise solubilité, la méthode de rétro-titration a été préférée. La rétro-titration en solution aqueuse consiste dans un premier temps à plonger la membrane sous sa forme acide dans une solution de LiCl. Les fonctions $-SO_3H$ sont ainsi progressivement transformées en sel de Li^+ , entraînant la formation d'acide chlorhydrique qui est ensuite dosé utilisant une solution titrée de soude. Cette méthode est souvent mentionnée dans les publications relatives aux membranes échangeuses de proton comme le Nafion par exemple

V-3. Détermination par analyse élémentaire

La détermination de la CEI par analyse élémentaire est effectuée à partir du pourcentage massique de brome présent sur les squelettes aromatiques à blocs (τ_{Br}), selon la relation suivante : on suppose dans ce cas que la disparition d'un atome de brome correspond obligatoirement à l'introduction d'une séquence perfluorée sulfonée, on prend en compte le nombre de meq. Br / g de polymère et on ajoute la différence de masse avant et après la réaction de couplage d'Ullmann pour déterminer la CEI de l'ionomère.

$$CEI \text{ (meq } H^+ / g) = \frac{Xn_{PES} * \tau_{Br}}{(N.u.r._{ps-PES} * Mn_{ps-PES} + N.u.r._{PES} * Mn_{PES} + Mn_{F-PES})}$$

$Xn_{PES} * \tau_{Br}$ représente le nombre de fonctions ioniques greffées sur le squelette polymère considérant que tous les atomes de brome soient transformés en fonction ionique

$N.u.r._{ps-PES} = N.u.r._{(\text{du squelette PES-F-PES})} * (\tau_{Br}) = \text{Nombre d'unités répétitives fonctionnalisées}$

$N.u.r._{PES} = N.u.r._{(\text{du squelette PES-F-PES})} * (1 - \tau_{Br}) = \text{Nombre d'unités répétitives qui ne sont pas fonctionnalisées}$

Les valeurs de CEI exprimées en meq. H^+ / g ou en meq. H^+ / dm³ déterminées par les différentes méthodes sont représentées dans le tableau suivant :

ionomère	CEI _{visée} méq. H^+ / g	CEI méq. H^+ / g (RMN)	CEI méq. H^+ / g (titration)	CEI méq. H^+ / g (anal.elem.)	CEI moyenne méq. H^+ / g	Densité* (g/cm ³)	CEI (meq. H^+ /dm ³)
ps-PES-F-PES 1	1.08	1.00	0.90	0.97	0.96	1.60	1.54
ps-PES-F-PES 2	1.42	1.30	1.20	1.32	1.27	1.61	2.04
ps-PES-F-PES 3	1.58	1.71	1.55	1.42	1.56	1.61	2.51
ps-PES	1.10	1.25	1.30	/	1.30	1.50	1.95
as-PES-F-PES	2.04	/	1.02	/	1.02	1.45	1.48

* la densité est déterminée utilisant comme solvant le toluène, selon la méthode décrite dans la partie expérimentale ;

Tableau 21: CEI des différents polymères sulfonés

Les valeurs obtenues pour les copolymères à blocs ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 2 sont cohérentes avec le taux de bromation du squelette aromatique, et proche de la valeur théorique. Pour le polymère ps-PES-F-PES 3, la valeur de la CEI déterminée par RMN ^{19}F est légèrement plus élevée par rapport aux valeurs déterminées avec les autres méthodes. Cette valeur de CEI plus élevée peut être due à l'incertitude sur l'intégration des pics.

La CEI déterminée pour le copolymère à blocs as-PES-F-PES est la moitié de la CEI théorique, ce qui correspond donc à un taux de fonctionnalisation égale à une fonction acide sulfonique par unité de répétition. Ce résultat illustre bien la difficulté de sulfoner un polymère par postmodification et ce malgré un temps de réaction très long (3 jours) et un fort excès d'agent de sulfonation, (voir partie protocoles de synthèse).

VI- Bilan et conclusions

- La stratégie de synthèse en trois étapes que nous avons mise au point dans ce chapitre, nous a permis de réaliser avec succès la synthèse des ionomères aromatiques à blocs, hydrophobes et hydrophiles, porteur d'une fonction ionique d'acide perfluorosulfonique, de structure très similaire à celle présente sur le Nafion.
- La synthèse de squelettes aromatiques à blocs a été réalisée par une réaction de polycondensation en une seule étape « one pot ». Les analyses RMN du ^1H et ^{19}F effectuées sur les copolymères et les oligomères/polymères analogues indiquent que les structures à blocs ont été obtenues avec succès.
- Les analyses élémentaires effectuées sur les ionomères indiquent l'absence de brome résiduel, ce qui prouve la substitution complète des atomes de brome par les fonctions ioniques.
- Trois ionomères porteurs d'une fonction ionique d'acide perfluorosulfonique de CEI 0.96, 1.27 et 1.56 meq. H^+ /g ont été synthétisés afin d'évaluer l'impact de la longueur de la chaîne hydrophile sur la morphologie et les propriétés des membranes (chapitre 3).
- Un ionomère porteur d'une fonction arylsulfonique de CEI 1.02 meq. H^+ /g a été également synthétisé afin d'évaluer l'impact de la chaîne latérale perfluorée sur les propriétés des membranes (chapitre 3).

Chapitre 2 : Synthèse des ionomères aromatiques à blocs

- La CEI a été déterminée par différentes méthodes : RMN, titration acide-base, analyse élémentaire, les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Les structures des (co)polymères, ionomères synthétisés dans ce chapitre, les codes, leur représentation schématique sont présentés sur les Figure 43, 44, 45

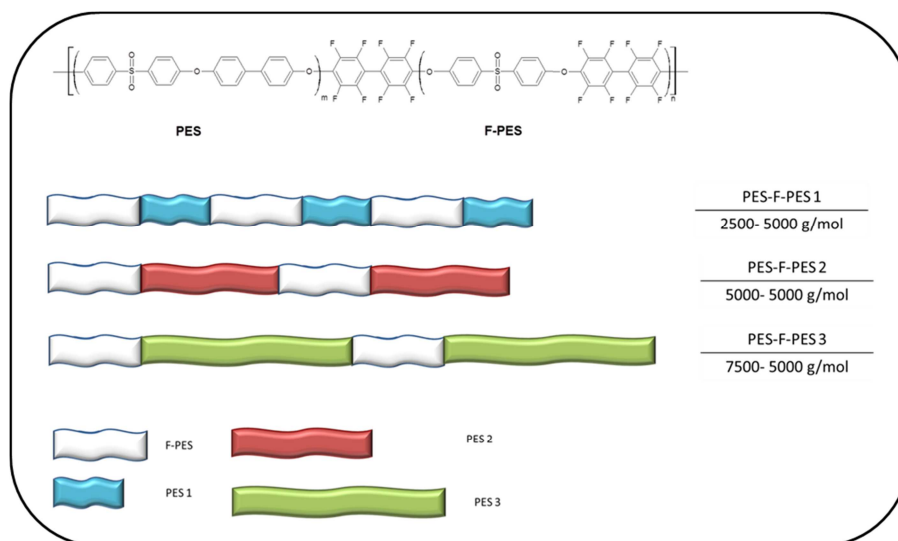


Figure 43 : Représentation schématique des trois squelettes aromatiques à blocs

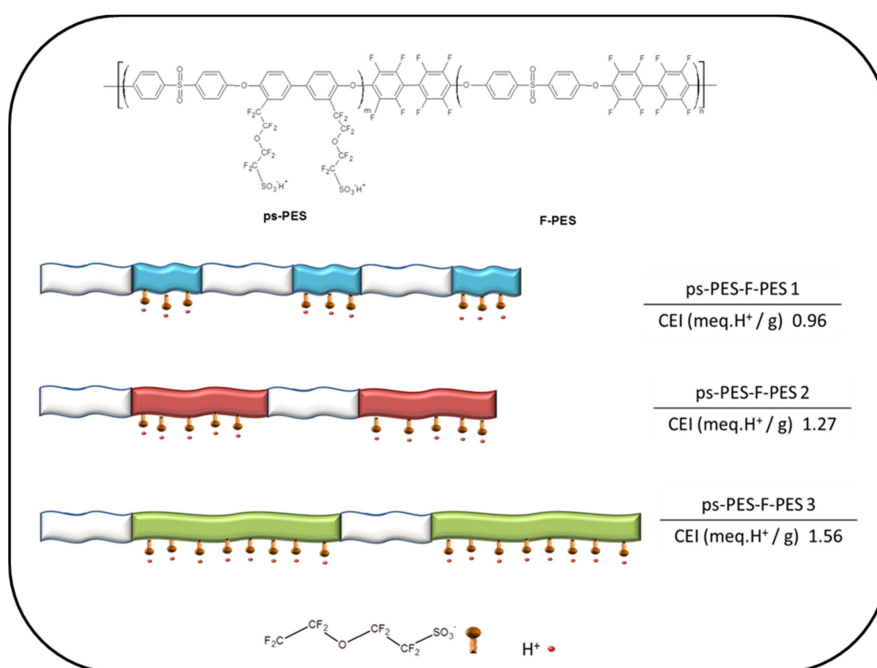


Figure 44 : Représentation schématique des trois ionomères aromatiques à blocs

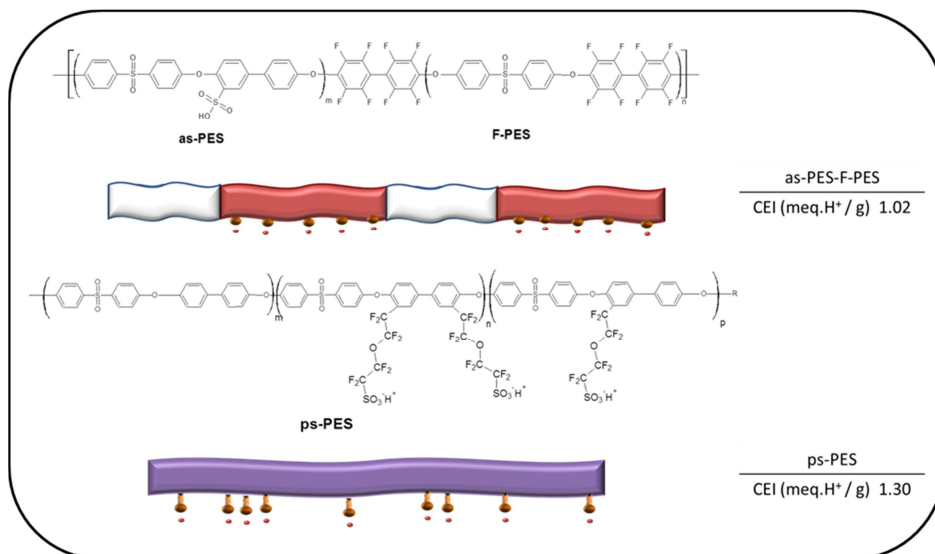


Figure 45 : Représentation schématique de l'ionomère à blocs as-PES-F-PES et de l'ionomère statistique ps-PES

Tous ces (co)polymères et ionomères seront étudiés dans le chapitre 3. Les membranes sont mises en œuvre par coulée-évaporation.

Chapitre 3

Caractérisation des ionomères

Sommaire

I-	Introduction.....	103
II-	Propriétés thermiques.....	105
II-1.	Stabilité thermique	105
II-1.1.	Copolymères à blocs PES-F-PES	105
II-1.2.	Ionomères ps-PES-F-PES et as-PES-F-PES	106
II-2.	Températures de transition vitreuse.....	108
II-2.1.	Copolymères à blocs PES-F-PES	108
II-2.2.	Ionomères ps-PES-F-PES	110
II-3.	Bilan et conclusion	111
III-	Etude sur les conditions de mise en œuvre des membranes.....	111
III-1.	Théorie de Flory – Huggins	113
III-2.	Chromatographie en phase inverse (IGC)	114
III-3.	Calcul du paramètre d'interaction.....	115
III-4.	Détermination du paramètre d'interaction pour l'oligomère F-PES.....	117
III-5.	Détermination du paramètre d'interaction pour le ionomère ps-PES.....	120
III-6.	Bilan et conclusions	122
IV-	Propriétés thermomécaniques	122
IV-1.	Caractérisation des membranes PES-F-PES.....	122
IV-2.	Caractérisation des membranes ionomères	125
IV-2.1.	Propriétés thermomécaniques des membranes ps-PES-F-PES élaborées à partir de solutions de polymère dans la DMAc	125
IV-2.2.	Influence du solvant d'élaboration sur les propriétés thermomécaniques des membranes ps-PES-F-PES	129
IV-2.3.	Influence de la nature de la fonction ionique	131
IV-2.4.	Effet de la fonction acide sous sa forme sulfonate de lithium sur les propriétés thermomécaniques des membranes ionomères	133

IV-3.	Propriétés mécaniques des membranes immergées dans l'eau.....	136
IV-4.	Bilan et conclusions	138
V-	Permeabilité aux gaz	139
V-1.	Bilan et conclusions	141
VI-	Propriétés de gonflement à l'eau	141
VI-1.	Sorption de l'eau.....	142
VI-1.1.	Bilan et conclusion.....	145
VI-2.	Gonflement des membranes par immersion dans l'eau	146
VI-2.1.	Evolution de la prise d'eau avec le temps d'immersion.....	146
VI-2.2.	Influence de la structure de l'ionomère sur la prise d'eau	147
VI-2.3.	Influence du solvant d'élaboration sur la prise d'eau	149
VI-2.4.	Anisotropie du gonflement.....	152
VI-2.5.	Bilan et conclusions	154
VII-	Etude morphologique des ionomères aromatiques	155
VII-1.	Gonflement du Nafion	156
VII-2.	Structure du ionomère statistique	158
VII-2.1.	Effet de l'hydratation sur la nanostructure	159
VII-2.2.	Caractérisation de l'interface : loi de Porod	161
VII-2.3.	Influence du solvant	162
VII-3.	Etude morphologique des membranes des ionomères aromatiques à blocs	163
VII-3.1.	Ionomères aromatiques à blocs : tailles et représentations.....	163
VII-3.2.	Structure des membranes « sèches »	165
VII-3.3.	Structure des membranes équilibrées dans l'eau.....	167
VII-3.4.	Evolution de la structure avec le taux de gonflement	171
VII-3.4.1.	Lois de dilution : pic ionomère	173
VII-3.4.2.	Lois de dilution : pic « matrice ».....	176
VII-3.5.	Analyse de la surface de Porod	181
VII-4.	Effet du solvant sur la nanostructuration de la membrane	183

VII-5.	Influence de la structure chimique sur la nano-structuration de la membrane	189
VII-6.	Bilan et conclusions	193

VIII-	Propriété de transport : Conductivité protonique et coefficient de diffusion de l'eau	194
VIII-1.	Etude des conductivités en fonction de la température.....	197
VIII-2.	Propriétés de transport protonique des membranes gonflées dans l'eau	200
VIII-2.1.	Coefficients de diffusion.....	203
VIII-2.2.	Nature de l'eau	205
VIII-2.3.	Influence du solvant	208
VIII-3.	Bilan et conclusions	209

I- Introduction

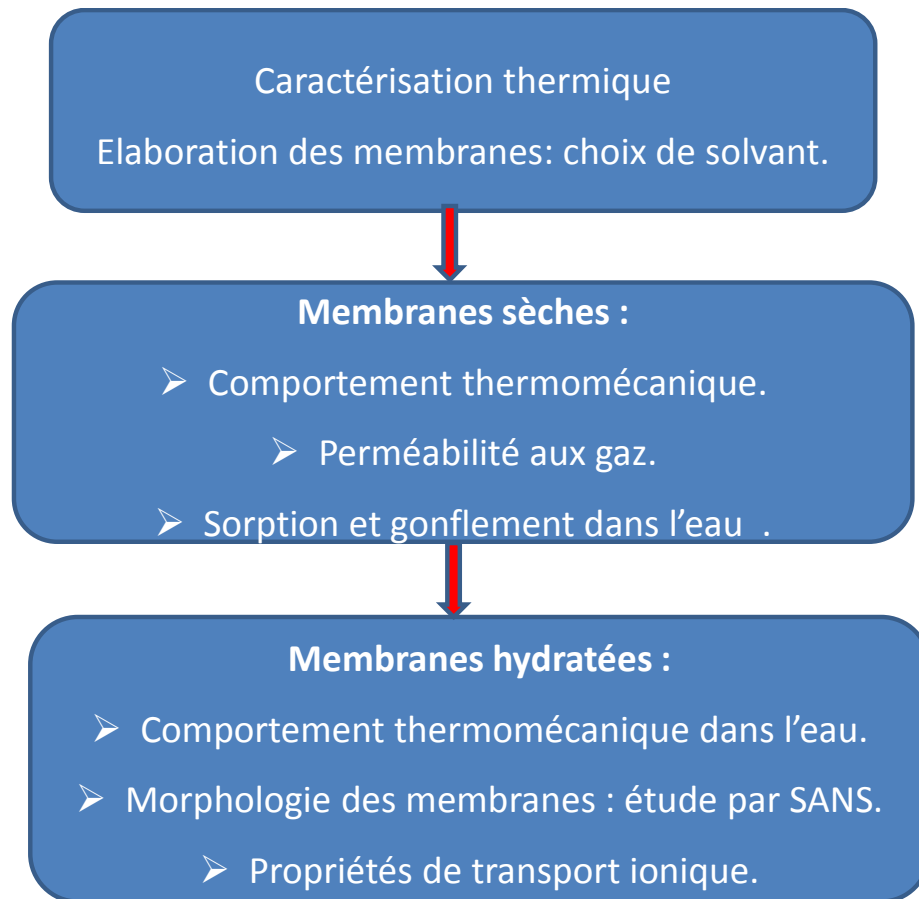
Ce chapitre a comme objectif d'établir une relation entre la structure de l'ionomère-les conditions de mise en œuvre – la morphologie et les propriétés intrinsèques des membranes.

Les ionomères à blocs ont été obtenus par greffage d'une fonction ionique (perfluorosulfonique ou sulfonique) sur un copolymère multi-blocs préalablement synthétisé. De manière générale, dans le cas d'un ionomère à blocs, les interactions entre le bloc fonctionnalisé (hydrophile) et le bloc hydrophobe, la taille des blocs sont responsables de la morphologie et notamment de la séparation des phases hydrophile-hydrophobe dans la membrane¹³³. Ces phénomènes dans le cas de nos ionomères peuvent être renforcés par la structure différente des deux blocs qui constituent le squelette ionomère. Par ailleurs, afin d'étudier la compatibilité entre les deux blocs, les études thermique et thermomécanique ont été étendues aux copolymères de départ (précurseurs des ionomères).

Les conditions de mise en œuvre (type de solvant et température d'évaporation) jouent un rôle déterminant dans la définition de la morphologie d'une membrane élaborée par coulée-évaporation. Dans notre étude nous nous sommes focalisés sur l'effet du solvant sur la morphologie et les propriétés des membranes, la température d'évaporation du solvant a été maintenue constante. Afin de choisir les solvants pour la mise en œuvre des membranes ionomères nous avons déterminé les paramètres d'interactions de Flory-Huggins entre le solvant et les blocs qui composent l'ionomère.

Ce chapitre est décliné en plusieurs parties comme présenté dans le schéma ci-dessous. Les études ont été menées sur les polymères sous forme de poudre ou sous forme de membranes sèches ou hydratées.

¹³³ Hanley KJ, Lodge TP, Huang CI. *Macromolecules.*, **2000**, 33, 5918.



Tout d'abord les températures caractéristiques (température de transition vitreuse, température de dégradation) ont été déterminées afin d'établir les conditions dans lesquelles les paramètres d'interaction de Flory-Huggins peuvent être mesurés. Une fois les solvants choisis, les membranes élaborées par coulée-évaporation ont été étudiées à l'état sec ou hydraté.

II- Propriétés thermiques

Dans ce sous chapitre, sont discutés les résultats relatifs à la stabilité thermique et aux températures de transition vitreuse des ionomères et de leurs précurseurs afin de mettre en évidence l'impact de la structure du squelette polymère et des fonctions ioniques greffées sur les températures caractéristiques (températures de transition vitreuse et de dégradation).

Les deux blocs qui constituent les copolymères à blocs non-fonctionnalisés (PES-F-PES) sont des polysulfones, hydrogénés et partialement fluorés dont les températures caractéristiques pourraient être relativement proches. Pour attribuer correctement les températures spécifiques des deux blocs, les oligomères (PES, F-PES) et/ou les polymères PESp, F-PESp, constituant des blocs, sont également étudiés.

II-1. Stabilité thermique

II-1.1. Copolymères à blocs PES-F-PES

Le PES, commercialement connu sous le nom de Radel® présente une perte de poids de 5% (Td 5%) vers 530°C sous air. L'étude de dégradation menée sur l'oligomère F-PES montre une meilleure stabilité. En effet une perte de poids de 5% est observée à 590°C (Figure 46). En ce qui concerne le thermogramme du copolymère PES-F-PES 2, celui-ci fait apparaître une perte de poids entre 430 et 800 °C. La température de début de dégradation est de l'ordre de 470°C. Par ailleurs, une perte de poids de 5% est enregistrée dès 500°C (Figure 46). En s'appuyant sur ces observations, on peut conclure que ces copolymères PES-F-PES présentent une bonne stabilité thermique.

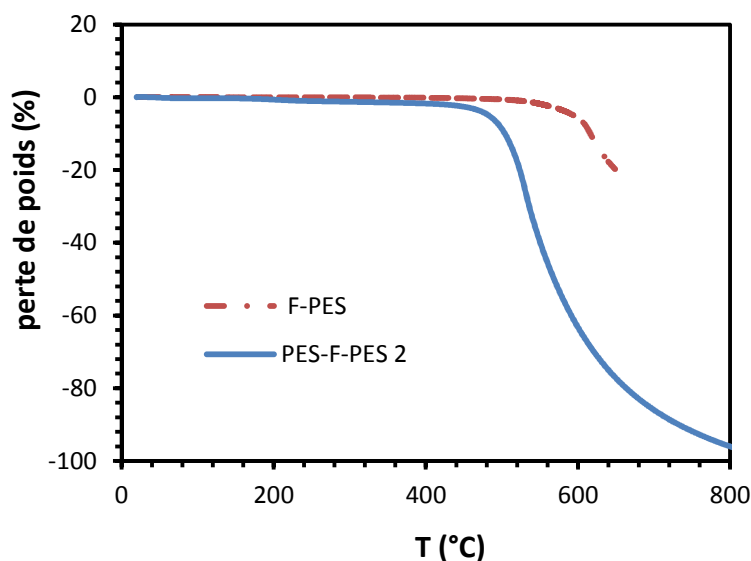


Figure 46 : Thermogrammes sous air du copolymère PES-F-PES et de l'oligomère F-PES

II-1.2. Ionomères ps-PES-F-PES et as-PES-F-PES

Le greffage de chaînes latérales perfluoroalkyles sulfonées sur le squelette aromatique des copolymères, induit une nette diminution de la température de dégradation (Tableau 22, Figure 47), une perte de poids de 5% est observée dans le cas du copolymère ps-PES-F-PES 1 vers 252°C. Cette température tend à diminuer légèrement avec l'augmentation de la CEI (Tableau 22). Une faible perte de poids est observée entre 100°C et 200°C (Figure 47) associée à l'élimination de l'eau absorbée et à celle formée lors de la réaction entre deux fonctions acides sulfoniques pour former un anhydride^{134,135,136}. A partir de 200°C, la perte de poids est plus rapide. Elle est probablement due à la dégradation des séquences latérales. Cette hypothèse est soutenue par les résultats de Mikami et al.¹³⁷ qui ont analysé par spectrométrie de masse les produits gazeux provenant de la dégradation d'un ionomère contenant les mêmes chaînes latérales sulfonées. Ils ont montré qu'entre 100 et 200°C,

¹³⁴ F.M.Collette, C.Lorentz, G.Gebel, F.Thominette, *J. Membr. Sci.* **2009**, 330, 21-29

¹³⁵ C.Bas, L. Reymond, A.-S. Danerol, N.D. Alberola, E. Rossinot, L. Flandin, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2009**, 47, 1381–1392

¹³⁶ S.R. Samms, S.Wasmus, R.F. Savinelle, *J.Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1498-1504

¹³⁷ T.Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 1714–1721

seule l'eau est éliminée et qu'après 200°C des fragments de SO₂, SO₂CFO et CF₂ sont générés, provenant sans doute de la dégradation des séquences perfluoroalkyles sulfonées.

Ionomère (SO ₃ H)	Td 5% (°C)	Ionomère (SO ₃ Li)	Td 5% (°C)
ps-PES-F-PES 1	252	/	/
ps-PES-F-PES 2	250	ps-PES-F-PESLi 2	300
		as-PES-F-PES	420
ps-PES-F-PES 3	232	/	/

Tableau 22: Td pour 5% en perte de poids des ionomères à blocs sous forme acide et sous la forme lithiée

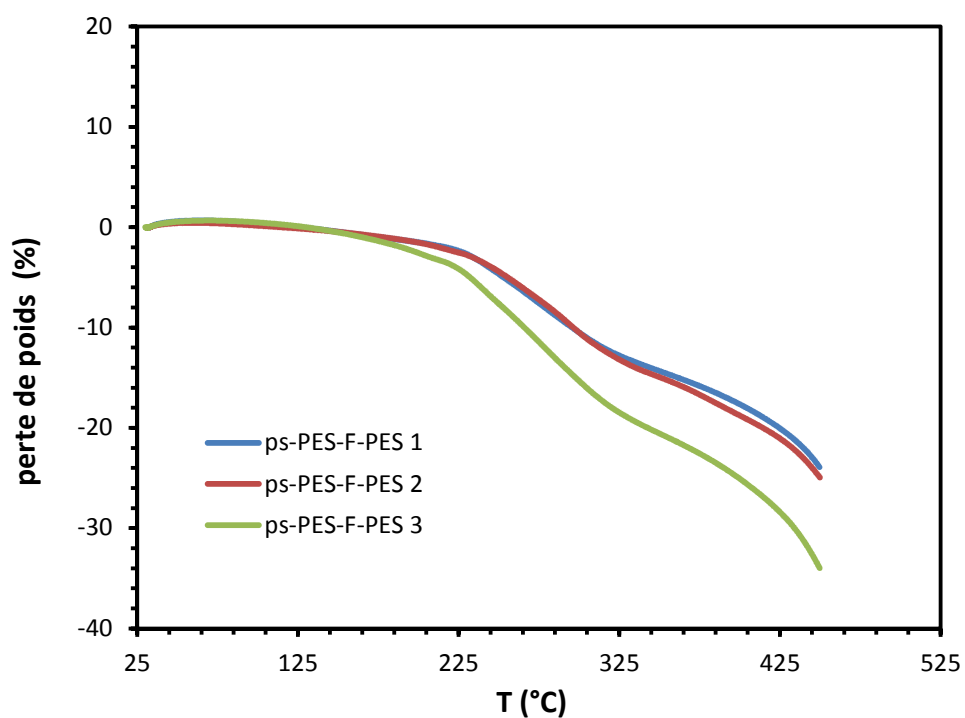


Figure 47 : Thermogrammes sous air des différents ionomères à blocs sous forme acide

Les membranes ionomères sont élaborées à partir des ionomères sous forme saline (sulfonate de lithium) du fait d'une meilleure solubilité nécessaire à la préparation des membranes par le procédé de coulée évaporation et pour, par ailleurs, éviter la dégradation de la fonction acide sulfonique durant la phase d'évaporation du solvant lors de la fabrication des membranes. L'analyse thermogravimétrique menée sur l'ionomère ps-PES-F-PESLi 2 sous sa forme sulfonate de lithium, montre une stabilité nettement supérieure : la Td correspondant à 5% de perte en poids est égale à 300°C. La Td du ionomère as-PES-F-PES lithié est de 420°C. L'augmentation de la température Td suite à la neutralisation des fonctions acides a généralement été expliquée par la formation des paires d'ions SO_3^-Li^+ qui stabilise la liaison C-S^{138,139,140}.

II-2. Températures de transition vitreuse

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous permet de déterminer la température de transition vitreuse (Tg) des polymères. Dans le cas particulier des copolymères à blocs, cette méthode d'analyse peut donner des informations sur leur structuration. Ainsi si les deux blocs des copolymères sont compatibles une seule Tg sera observée avec une valeur intermédiaire entre les Tg des deux blocs. Si les deux blocs sont incompatibles, au point d'aboutir à une ségrégation de phases, le copolymère présentera deux Tg.

II-2.1. Copolymères à blocs PES-F-PES

L'étude DSC a été effectuée sur les copolymères à blocs et sur les oligomères dont les structures sont analogues à celles des copolymères (Tableau 23).

¹³⁸ I.Yasunori, Y. Toshihiko, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2009**, 94, 679–687

¹³⁹ C.A. Wilkie, J.R. Thomsen, M.L. Mittleman, *J Appl Polym Sci*, **1991**, 42, 901–909.

¹⁴⁰ S.H. Almeida, Y. Kawano, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 58, 569–577

Oligomère	Tg (°C)	(Co)polymères	Tg (°C)
PES 1	170	PESp (Radel®)	220
PES 2	198	F-PESp	210
PES 3	210	PES-F-PES 1	215
F-PES	200	PES-F-PES 2	223
Mélange : 50/50 en poids PES 1/F-PES	166 / 205	PES-F-PES 3	225

Tableau 23 : Tg des oligomères, des polymères et des copolymères à blocs

Pour les oligomères PES, une augmentation sensible de la Tg est observée avec l'augmentation de la masse molaire. Ainsi la Tg du PES 3 est 40°C supérieure à celle du PES 1. Le polymère PESp de $M_n = 19000$ g/mol a une Tg 10°C supérieure à celle de son homologue F-PESp ($M_n=30000$ g/mol). Les oligomères PES 2 et F-PES de masses molaires comparables présentent des Tg très proches. Au vu des très faibles écarts entre les valeurs de Tg des oligomères, il sera difficile de mettre en évidence l'incompatibilité entre les deux blocs d'un copolymère PES-F-PES. Pour étudier ceci, dans un premier temps, un mélange des oligomères a été réalisé. Ce mélange a été obtenu à partir de l'évaporation d'une solution de PES 1 et F-PES dans le tétrahydrofuran (THF), le PES 1 ayant été choisi pour sa plus faible valeur de Tg. Le thermogramme obtenu fait apparaître deux températures de transition vitreuse, l'une située à 166°C qui a été attribuée à l'oligomère PES 1 et l'autre à 205°C correspondant à l'oligomère F-PES. Les deux oligomères sont donc incompatibles. La présence des unités diphenyles perfluorés dans le bloc F-PES est sans doute responsable de son incompatibilité avec son homologue hydrogéné, PES. Concernant l'étude sur les copolymères à blocs, une seule Tg a pu être mesurée, qui augmente légèrement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne PES (Tableau 23).

II-2.2. Ionomères ps-PES-F-PES

Concernant l'étude DSC des copolymères fonctionnalisés, les Tg ont pu être déterminées que sous la forme sulfonate de lithium (ps-PESLi). En effet, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe traitant de la stabilité thermique, les ionomères sous forme acide subissent, à des températures inférieures à 200°C, des modifications chimiques qui ne permettent donc pas de déterminer la Tg du polymère initial. Les Tg des ionomères ps-PES Li et ps-PES-F-PES Li sont présentées dans le Tableau 24.

Ionomère	Tg (°C)
	F-PES et ps-PES Li
ps-PESLi	293
ps-PES-F-PESLi 1	232 et 293
ps-PES-F-PESLi 2	237 et 294
ps-PES-F-PESLi 3	235 et 296

Tableau 24 : Tg des ionomères sous forme de sel de lithium

Comme on peut le voir dans le Tableau 24, les trois copolymères à blocs présentent 2 Tg, la première entre 232°C et 237°C et l'autre entre 293°C et 296°C. Ces résultats tendent à corroborer le fait que la structuration de ces copolymères tend vers une ségrégation de phase entre les blocs hydrophiles à chaînes latérales perfluorosulfonées et les blocs hydrophobes constitués par la séquence F-PES. En se référant à la Tg du ps-PES et à sa structure chimique, on peut considérer que la transition vitreuse observée entre 293 °C et 296°C, doit correspondre aux blocs porteurs de chaînes latérales sulfonées.

II-3. Bilan et conclusion

- La T_d des ionomères fonctionnalisés par des fonctions latérales perfluorosulfoniques est supérieure à 200°C. Cependant l'élimination de l'eau qui se forme lors de la réaction entre deux fonctions acides sulfoniques pour former un anhydride a lieu avant 200°C.
- Les ionomères lithiés sont plus stable que ceux sous forme acide.
- Deux T_g ont été mesurées sur un mélange d'oligomère PES, F-PES, suggérant que les deux blocs ne sont pas compatibles.
- Les DSC réalisées sur les ionomères à blocs lithiés mettent en évidence une séparation des phases hydrophiles et hydrophobes.

III- Etude sur les conditions de mise en œuvre des membranes

Comme il a été invoqué dans l'introduction de ce chapitre, les conditions de mise en œuvre (type de solvant et température d'évaporation) ont une influence sur la nature de la morphologie d'une membrane élaborée par coulée-évaporation. Dans cette étude nous nous sommes concentrés sur l'effet du solvant. La température d'évaporation a été maintenue à 60°C. Deux solvants ont été utilisés : un est préférentiellement un bon solvant des blocs hydrophiles des copolymères, le second est un bon solvant des deux blocs des copolymères.

Plusieurs études montrent que les propriétés des membranes sont directement liées à la nature du solvant utilisé pour la mise en œuvre des membranes. Cependant, peu d'études ont été menées dans le cas des ionomères aromatiques, pour mettre en évidence l'effet du solvant sur la morphologie et les propriétés des membranes. Lee et al.¹⁴¹ ont montré que les propriétés des membranes d'un copolymère à blocs de type poly(aryléthersulfone)-co-(aryléthersulfone) sulfoné, obtenues à partir d'une solution dans le diméthylacétamide (DMAc) ou le N-méthylpyrrolidone (NMP), présentent des différences notables.

¹⁴¹ M.Lee, J.K. Park, H.-S. Lee, O. Lane, R.B. Moore, J.E.McGrath, D.G. Baird, *Polymer*, **2009**, 50, 6129-6138

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères

La membrane élaborée à partir d'une solution dans le DMAc est mieux structurée (diffusion des rayons X aux petits angles, (SAXS)), les conductivités protoniques sont plus élevées et l'anisotropie de gonflement dans l'eau est plus forte. Les auteurs ont réalisé des tests de solubilité des oligomères correspondant aux deux blocs, et ils ont montré que le bloc hydrophile est soluble dans les deux solvants (>30% en masse à ~ 20°C) tandis que le bloc hydrophobe est soluble en grande proportion dans le NMP (>30% en masse à ~ 20°C) et très peu soluble dans le DMAc (9% en masse à ~ 20°C). Le DMAc est donc un solvant « sélectif » pour le copolymère qui favoriserait une ségrégation de la phase pendant le processus d'évaporation. Le fait que les blocs hydrophobes ne soient pas fortement associés au solvant de mise en œuvre conduirait à une séparation de phases hydrophile hydrophobe plus marquée qui aboutirait de fait à une meilleure structuration de la membrane¹⁴¹.

Pour notre étude les solvants pour la mise en œuvre des membranes ont été choisis sur la base des paramètres d'interaction de Flory-Huggins entre les solvants et les blocs constituant l'ionomère ps-PES-F-PES : le ps-PES et le F-PES respectivement et que nous avons calculé. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins nous permet de déterminer si un solvant solubilise un polymère à toutes les concentrations.

Nous avons étudié quatre solvants dans lesquels les ionomères ps-PES-F-PES sont solubles pour une concentration supérieure à 10% en poids. Les caractéristiques des solvants sont présentées dans le Tableau 25.

Solvant	Moment dipolaire (μ) ¹⁴²	Constante diélectrique (ϵ)	T _{ébullition} (°C)
DMSO	3.9	47.3 ¹⁴³	189
DMAc	3.7	37.2 ¹⁴²	166
DMF	3.9	38.3 ¹⁴³	153
DGDE	/	7.3 ¹⁴²	140

ou DMF - diméthylformamide ; DMSO – diméthylsulfoxyde ; DMAc - diméthylacétamide ; DGDE - Diéthylèneglycol diméthyl éther.

Tableau 25 : Caractéristiques des solvants utilisés

¹⁴² http://depts.washington.edu/eo optic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf

¹⁴³ J.Milton, E.Maatos, B.S. Lima-Noto, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **2005**, 240, 233

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins peut être déterminé par différentes méthodes : DSC, diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), et chromatographie gazeuse en phase inverse (IGC)¹⁴⁴. Dans notre étude nous avons utilisé la méthode IGC.

Dans ce sous chapitre, avant de présenter le calcul des paramètres d'interaction, nous présentons très brièvement la théorie de Flory-Huggins et la technique de chromatographie en phase inverse.

III-1. Théorie de Flory – Huggins

La théorie de Flory-Huggins est à la base de la thermodynamique des solutions moléculaires, des solutions des polymères et de mélanges de polymères. L'équation de Flory-Huggins (1) permet de calculer la variation de l'énergie libre de mélange (ΔG_m) quand un polymère amorphe est mélangé à un solvant.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = kT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{1-2} n_1 \phi_2]^{145} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), le χ_{1-2} exprime la différence entre l'énergie libre d'une molécule de solvant entourée par des molécules de polymère et l'énergie de cette molécule dans le solvant pur.

ΔH_m - enthalpie de mélange, ΔS_m – entropie de mélange

n_1 , n_2 représentent le nombre de moles de solvant et de polymère respectivement, ϕ_1 , ϕ_2 représentent la fraction volumique du solvant et du polymère respectivement, k la constante de Boltzmann, T la température en K.

Le paramètre χ_{1-2} est adimensionnel et exprime l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant. Il est composé d'un terme enthalpique et d'un terme entropique¹⁴⁵ (2):

$$\chi_{1-2} = \chi_H + \chi_S \quad (2)$$

¹⁴⁴ A.Voelkel, B. Strzemiescka, K. Adamska, K. Milczewska, *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216, 1551-1566

¹⁴⁵ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1953**

Si la variation d'énergie libre de mélange, (ΔG_m) est négative, le solvant dissout le polymère, par contre si la variation d'énergie libre est positive le mélange est biphasique, le polymère est faiblement ou pas soluble dans le solvant.

Une valeur critique a été établie pour le paramètre d'interaction¹⁴⁶ χ_{1-2} définie par l'équation (3).

$$(\chi_{1-2})_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2 \quad (3)$$

Dans cette relation m représente le rapport entre le volume molaire du polymère et du solvant. Si le solvant solubilise le polymère pour toutes les concentrations, le volume molaire du polymère est nettement plus élevé que celui du solvant. Alors, m est élevé et par voie de conséquence la valeur de χ_{1-2} doit être inférieure à 0.5¹⁴⁶

III-2. Chromatographie en phase inverse (IGC)

Cette technique est une analyse de chromatographie en phase gazeuse, ou le polymère à analyser est déposé sur de la silice, il compose ainsi la phase stationnaire, et le solvant (utilisé comme sonde) injecté dans la colonne, transporté par un gaz inerte (He), constitue la phase mobile. La vitesse de déplacement du solvant sous forme vapeur va être directement associée à l'interaction solvant/polymère, qui peut ainsi être déterminée par IGC.

La technique IGC peut être effectuée à dilution infinie, pour laquelle la loi d'Henry est rigoureusement applicable. Les molécules sondes injectées en très faibles quantités (10^{-6} – 10^{-7} moles) ne recouvrent alors qu'une partie limitée de la surface de la phase stationnaire¹⁴⁷. Le temps de rétention est alors une fonction complexe du nombre de sites d'adsorption et de l'énergie d'interaction solvant/polymère.

Pour réaliser les mesures 0.1 μ L de solvant¹⁴⁸ a été injecté dans la colonne pré-remplie avec le polymère à analyser (F-PES ou ps-PESLi) afin de déterminer les paramètres d'interaction

¹⁴⁶ R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, *I & C Fundamentals*, **1964**, 3, 1-7

¹⁴⁷ E. Pefferkon, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, **1998**

¹⁴⁸ S.K. Papadopoulou, I. Karapanagiotis, I. Zuburtikudis, C.J. Panayiotou, *Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2010**, 48, 1826.

de Flory-Huggins par IGC à dilution infinie, χ_{1-2}^{∞} . Dans ce cas les interactions solvant-solvant peuvent être négligées et les interactions solvant / phase stationnaire (polymère) peuvent être déterminées¹⁴⁷. La phase stationnaire a été formée soit par l'oligomère F-PES de Mn 5000g/mol soit par l'ionomère statistique ps-PESLi. En effet les membranes sont élaborées à partir d'une solution d'ionomère lithié il est donc important de déterminer les χ_{1-2}^{∞} sur le ps-PESLi. Les mesures des paramètres d'interaction par IGC sont généralement réalisées pour des températures supérieures à la Tg du polymère afin de permettre au solvant de diffuser dans la masse du polymère¹⁴⁴. Dans notre étude, pour l'oligomère F-PES, toutes les mesures ont été effectuées à des températures supérieures à la Tg alors que pour le ps-PESLi, elles ont été réalisées à des températures légèrement inférieures à la Tg. En effet, la température de dégradation du ps-PES-Li n'est que légèrement supérieure à la Tg (Cf partie caractérisation thermique). Pour éviter la dégradation du polymère lors de la mesure, nous avons donc effectué les mesures en dessous de Tg. Même si les valeurs ainsi déterminées peuvent être faussées, elles nous permettent de comparer de façon qualitative les solvants étudiés. De plus, il a été rapporté dans la littérature¹⁴⁹, que les valeurs déterminées en-dessous de Tg sont cohérentes avec celles déterminées à des températures supérieures à Tg.

III-3. Calcul du paramètre d'interaction

La méthode IGC est basée sur le calcul du volume de rétention du solvant (V_N) par la phase stationnaire, qui permettra de déterminer le volume de rétention spécifique V_g^0 . Le V_g^0 représente le volume de rétention normalisé par la quantité de polymère contenu dans la phase stationnaire. Le V_N est calculé à partir du volume de gaz porteur nécessaire pour transporter le volume de solvant injecté jusqu'à la sortie de la colonne (4)¹⁵⁰.

$$V_N = jF_M (t_R - t_M) \frac{T}{T_f} \left(1 - \frac{p_w}{p_a} \right) \quad (4)$$

t_R est le temps de rétention du solvant injecté, t_M le temps mort de la colonne déterminé avec du méthane, F_M est le débit du gaz porteur (He) mesuré à la sortie de la colonne à température ambiante (T_f) et à pression atmosphérique (p_a). T représente la température

¹⁴⁹ H.G. Naik, T.M. Aminabhavi, *J. Appl., Polym. Sci.*, **2001**, 80, 1291-1298

¹⁵⁰ Young, J. R.; Conder C. L. *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*; Wiley: Chichester, **1979**

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères

de la colonne, p_w la tension de vapeur de l'eau à T_f et j représente le facteur de correction de James-Martin, utilisé afin de corriger la compressibilité du gaz porteur.

Les temps de rétention ont été obtenus à partir des chromatogrammes, un exemple est présenté sur la Figure 48. Chaque solvant a été injecté trois fois enfin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

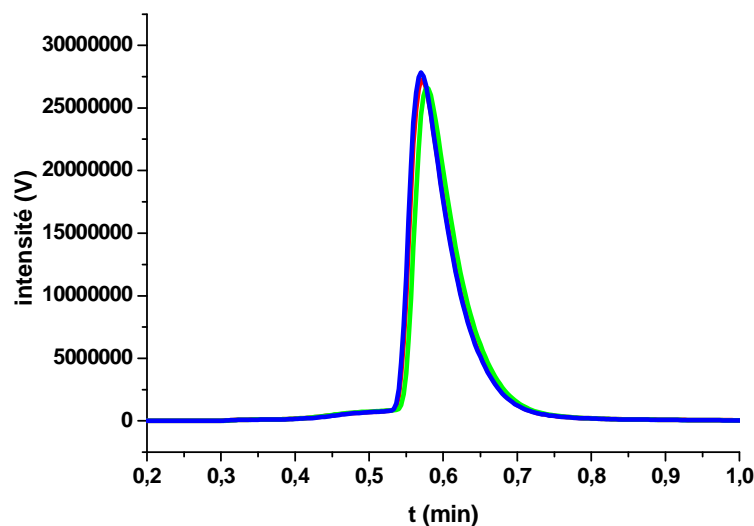


Figure 48 : Pics de rétention du solvant obtenus pour le solvant DMSO à 250°C ; colonne remplie avec l'oligomère F-PES

Les pics n'étant pas de formes gaussiennes, le calcul du temps de rétention a été effectué en déterminant la surface des pics selon le protocole de Young et al¹⁵⁰.

Le facteur de correction j a été déterminé selon l'équation (5)¹⁵⁰.

$$J = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right] \quad (5)$$

P_i et P_0 représentent la pression en tête et sortie de la colonne respectivement (considérées égales à la pression atmosphérique)

Le volume de rétention spécifique (V_g^0) est calculé à partir du volume de rétention du solvant V_N selon l'équation 6 (Tableau 26).

$$V_g^0 = \frac{273 V_N}{W_s T} \quad (6)$$

W_s représente la masse de la phase stationnaire, Le volume de rétention spécifique V_g^0 est utilisé pour calculé le paramètre^{151,144,152} χ_{1-2}^∞ (équation 7).

$$\chi_{1-2}^\infty = \ln \left(\frac{273.15 \cdot R \cdot v_2}{V_g^0 \cdot P_1^0 V_1} \right) - 1 - \frac{P_1^0 \cdot (B_{11} - V_1)}{R \cdot T} \quad (7)$$

Avec le B_{11} ¹⁵³ le deuxième coefficient du viriel du solvant, v_2 le volume spécifique du polymère, V_1 volume molaire du solvant¹⁵³ et P_1^0 la tension de vapeur du solvant¹⁵³ à la température de la colonne (T).

III-4. Détermination du paramètre d'interaction pour l'oligomère F-PES

Les valeurs calculées pour les 4 solvants, pour quatre températures (200, 230, 240, 250°C), du temps de rétention moyen, \bar{t}_R , de V_g^0 et χ_{1-2}^∞ pour la phase stationnaire formée par l'oligomère F-PES sont présentées dans le Tableau 26 (a et b).

¹⁵¹ S.K. Papadopolou, C. Panayiotou, *J. Chromatogr A*, **2012**, 1229, 230-236

¹⁵² D.Patterson, Y.B. Tewari, H.P. Schreiber, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **1971**, 4, 356-359

¹⁵³ T. E. Daubert, R. P. Danner, "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds; AIChE Symp Ser. No. 203", American Institute of Chemical Engineers, New York, (**1985**).

Solvant	DMAc			DMSO		
Température (°C)	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞
220	39.6	1.01E-05	0.34	53.7	1.65E-05	0.66
230	35.1	8.32E-06	0.34	46.4	1.33E-05	0.65
240	31.6	6.88E-06	0.34	40.8	1.08E-05	0.64
250	29.6	5.87E-06	0.31	37.2	9.23E-06	0.60

(a)

Solvant	DMF			DGDE		
Température (°C)	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞
220	33.2	7.26E-06	0.58	53.7	4.17E-06	0.65
230	30.5	6.17E-06	0.55	46.4	3.47E-06	0.63
240	28.7	5.43E-06	0.50	40.8	2.57E-06	0.73
250	27.0	4.70E-06	0.47	37.2	2.04E-06	0.77

(b)

Tableau 26 : Paramètres d'interaction, t_r , Vg^0 entre l'oligomère F-PES et les solvants : (a) DMAc et DMSO ; (b) DMF et DGDE

Les valeurs de \bar{t}_R et de Vg^0 diminuent avec l'augmentation de la température alors que les paramètres d'interaction varient très peu dans l'intervalle de température étudiée dans le cas du DMAc, diminuer légèrement avec la température dans le cas du DMF et du DMSO et a une évolution aléatoire dans le cas du DGDE. Il est important que les paramètres d'interaction soient déterminés dans un intervalle de températures dans lequel les phases stationnaire et mobile sont en équilibre¹⁵⁴.

¹⁵⁴ A.B. Nastasovic, A.E. Onjia, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1195, 1-15

La relation qui relie l'enthalpie de sorption, ΔH_l^s , à la température de la colonne (T) est exprimée par l'équation (8)¹⁵⁴.

$$\Delta H_l^s = - \frac{R \partial(\ln Vg^0)}{\partial(1/T)} \quad (8)$$

Une évolution linéaire du logarithme du volume de rétention avec l'inverse de la température prouve que la phase mobile et la phase stationnaire sont en équilibre et que les paramètres d'interaction sont correctement déterminés.

Sur les 4 températures étudiées l'évolution du logarithme de Vg^0 en fonction de $1/T$ est parfaitement linéaire donc le calcul thermodynamique à partir de nos données est valide (Figure 49)

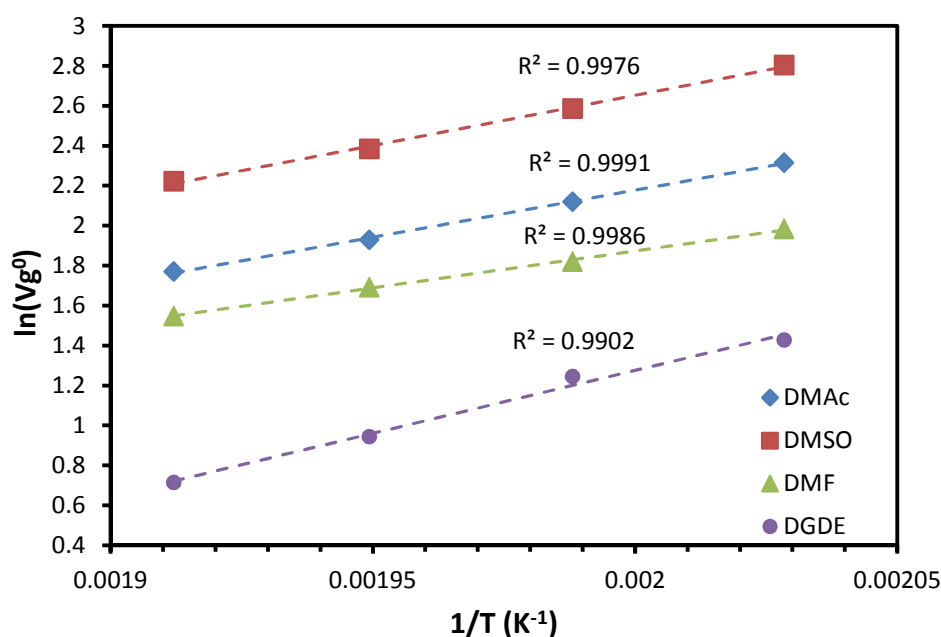


Figure 49 : Représentation du $\ln Vg^0$ en fonction de $1/T$ pour le solvant DMAc et l'oligomère F-PES

L'analyse des paramètres d'interaction de Flory-Huggins montre que seul le DMAc est un bon solvant ($\chi_{1-2}^\infty < 0.5$). Le χ_{1-2}^∞ polymère/ DMF est proche de 0.5 mais devient inférieur à 0.5 au-dessus de 240°C. Pour le DMSO et le DGDE, les paramètres d'interaction χ_{1-2}^∞ sont supérieurs à 0.5 à toutes températures.

III-5. Détermination du paramètre d'interaction pour le ionomère ps-PES

Les valeurs calculées pour les 4 solvants pour 4 températures (260, 265, 270, 275°C) du temps de rétention moyen, \bar{t}_R , Vg^0 et χ_{1-2}^∞ sur la phase stationnaire formée par l'ionomère ps-PES sont données dans le Tableau 27 (a et b).

Les valeurs de \bar{t}_R , Vg^0 sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour le F-PES, notamment pour les solvants DMAc et DMSO. Cette augmentation peut être liée à la température de mesure (région I, $T < T_g$)¹⁵⁴ mais des interactions fortes entre les solvants et l'ionomère peuvent également les justifier.

Solvant	DMAc			DMSO		
Température (°C)	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞
260	232.7	1.98E-04	-3.38	/	/	/
265	178.0	1.49E-04	-3.19	/	/	/
270	137.4	1.13E-04	-2.99	254.1	2.42E-04	-3.04
275	117.8	9.56E-05	-2.91	209.5	1.98E-04	-2.93

(a)

Solvant	DMF			DGDE		
Température (°C)	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞	\bar{t}_R (sec)	Vg^0 (m ³ /g)	χ_{1-2}^∞
260	82.9	6.07E-05	-2.26	45.8	2.08E-05	-1.72
265	71.8	5.17E-05	-2.18	41.2	1.78E-05	-1.66
270	64.5	4.57E-05	-2.14	38.1	1.57E-05	-1.63
275	58.3	4.07E-05	-2.10	35.4	1.36E-05	-1.60

(b)

Tableau 27 : Paramètres d'interaction entre (a) les solvants DMAc, DMSO; (b) les solvants DMF et DGDE et l'ionomère statistique ps-PES

Les valeurs du paramètre (χ_{1-2}^{∞}) pour l'ionomère ps-PES, sont négatives quel que soit le solvant étudié ce qui suggère des interactions très fortes entre le solvant et le polymère. Ces interactions fortes sont soit associées à la polarité du solvant (DMAc, DMF, DMSO) favorisant les interactions solvant/fonctions perfluorsulfoniques de l'ionomère, soit associées à des interactions donneur-accepteur entre les oxygènes du DGDE et le Li^+ des fonctions ioniques du ps-PES. Le DMSO et le DMAc présentent les valeurs de χ_{1-2}^{∞} les plus faibles. La similitude du comportement du ps-PES dans ces deux solvants est confortée par des tests de solubilité, qui montre un maximum de solubilité quasi équivalent (60% en poids pour DMSO, 50% en poids pour DMAc). L'évolution du logarithme de Vg^0 en fonction de $1/T$ est linéaire (Figure 50)

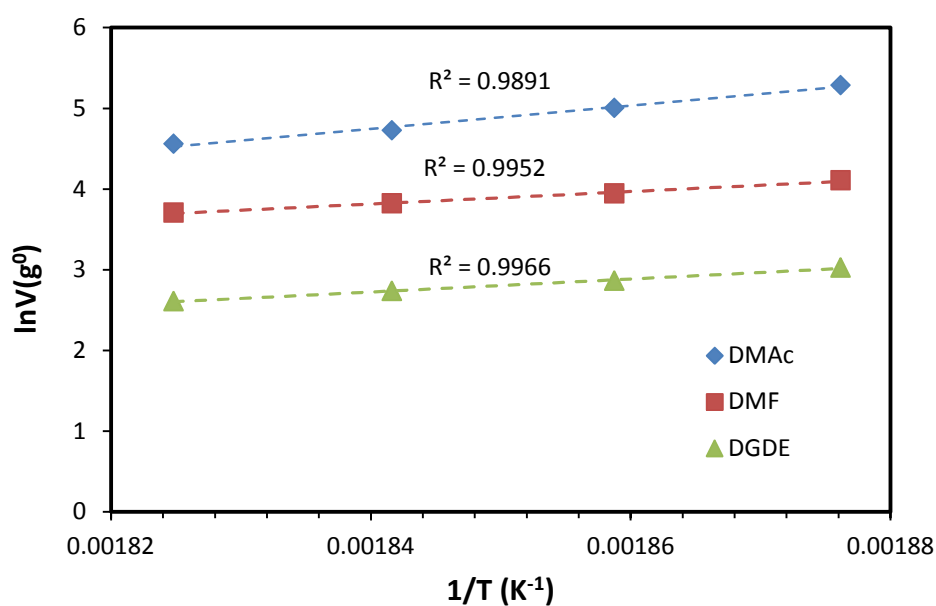


Figure 50 : Représentation du $\ln Vg^0$ en fonction de $1/T$ pour le solvant DMAc et l'oligomère ps-PES

III-6. Bilan et conclusions

Suite à cette étude, les solvants sélectionnés pour l'élaboration des membranes ont été le DMAc permettant de solubiliser les deux blocs des copolymères et le DMSO qui n'est un bon solvant que pour le bloc ionique ps-PES.

IV- Propriétés thermomécaniques

Comme il a été évoqué dans le chapitre 1, les membranes de PEMFC doivent assurer la fonction de séparateur physique entre les électrodes et tenir ce rôle dans une large plage de températures. Ce sous chapitre est dédié à l'étude de l'impact de la structure des copolymères sur les modules de conservation et les températures de relaxations (T_α) associées à la transition vitreuse. Ainsi dans la première partie les membranes PES-F-PES sont étudiées, l'impact du greffage de la chaîne latérale perfluorosulfonique ou sulfonique sur ces copolymères est analysé dans la deuxième partie.

IV-1. Caractérisation des membranes PES-F-PES

Les membranes PES-F-PES ont été élaborées à partir d'une solution dans le DMAc. L'analyse mécanique dynamique d'un polymère permet de déterminer les valeurs de relaxation, T_α associée à la T_g du polymère et les modules de conservation. Comme dans le sous chapitre traitant le comportement thermique, pour mettre en évidence la contribution de chacun des blocs sur le comportement thermomécanique du copolymère, une étude préliminaire a été menée sur les polymères PESp et F-PESp. Sur la (Figure 51 a,b) les évolutions du module de conservation et respectivement $\tan\delta$ en fonction de la température pour les (co)polymères PES, F-PES, PES-F-PES 2 et sont présentées.

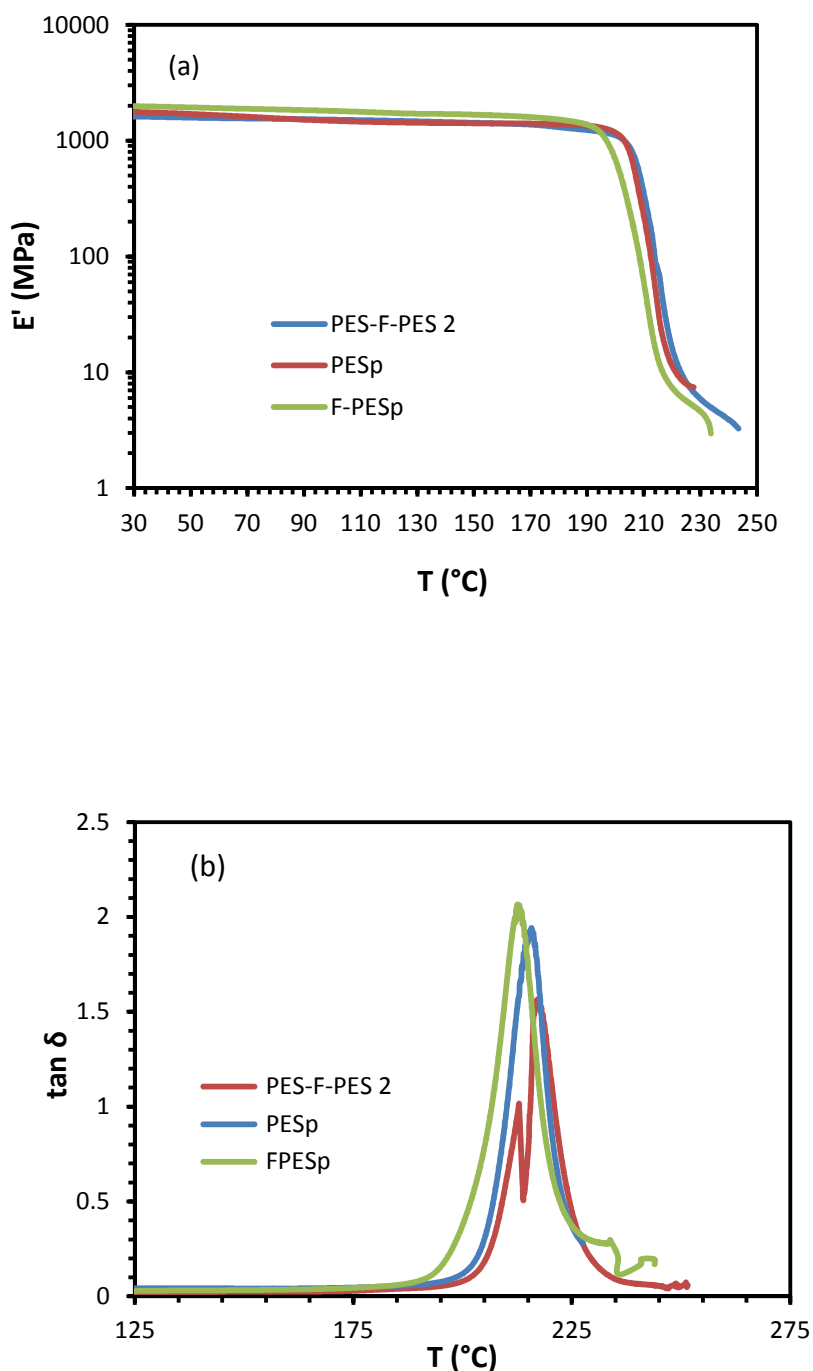


Figure 51: (a) Module de conservation en fonction de la température ; (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour les (co)polymères PES-F-PES 2, PESp, FPESp

Les valeurs des modules de conservation sont d'environ 2000 MPa pour les trois (co)polymères présentés, et reste quasi constante jusqu'à 190°C. Sur les courbes présentant l'évolution de $\tan \delta$ avec la température un seul pic est observé pour le F-PESp et le PESp alors que la courbe du copolymère PES-F-PES 2 présente deux pics distincts. Cette

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères

observation confirme les résultats obtenus par l'analyse DSC. Les pics du PES-F-PES 2 sont plus fins que ceux du F-PES et PES ce qui pourrait témoigner d'une meilleure organisation du copolymère, avec la relaxation des chaînes sur une faible plage de température. En tenant compte des relaxations du PESp et F-PESp, le premier pic du copolymère est attribué à la T_{α} des domaines formés par les blocs PES alors que le deuxième doit correspondre à la T_{α} de la phase constituée par les blocs PES. Dans un copolymère à blocs, la séparation entre les deux phases n'est jamais complète : il existe toujours une interphase qui contient un mélange en proportion variable et qui va dépendre de la structure du polymère et des conditions d'élaboration des membranes.

Les T_{α} des deux polymères et des trois copolymères à blocs sont présentées dans le Tableau 28.

(Co)Polymère	T_{α} (°C)*
PES	220
F-PES	210
PES-F-PES 1	207 et 213
PES-F-PES 2	210 et 215
PES-F-PES 3	215 et 220

* T_{α} température prise au sommet de pic du courbe $\tan\delta$ en fonction de la température

Tableau 28 : T_{α} des polymères PES et FPES et des copolymères à blocs

Si le fait que la valeur de T_{α} associée aux blocs PES augmente modérément avec la longueur des chaînes PES, n'est pas surprenant par contre la variation de T_{α} qui correspond aux blocs F-PES est moins évidente à expliquer, sachant que la longueur de ce bloc est constante pour les trois copolymères. Les valeurs de T_{α} des polymères PESp, F-PESp sont similaires aux valeurs de T_g déterminées par la DSC. Dans le cas des copolymères une seule T_g est mesurée en DSC, de valeur légèrement supérieure à la T_{α} du bloc PES des copolymères mesurés par DMA. Ces résultats indiquent que la DSC permet de mesurer que la T_g de bloc PES. Les écarts entre les valeurs mesurées par les deux méthodes sont liés aux conditions de mesure.

IV-2. Caractérisation des membranes ionomères

L'étude du comportement thermomécanique des ionomères a été menée sur les membranes sous leurs formes acides et lithiées. L'effet du solvant utilisé pour l'élaboration des membranes a également été étudié.

Le greffage de chaînes latérales perfluorosulfonées sur le squelette aromatique des polymères a deux effets antagonistes :

- Un effet plastifiant, dû à la flexibilité des chaînes latérales qui tend à diminuer le module de conservation et la T_{α}
- Un effet rigidifiant causé par les interactions entre les fonctions ioniques.

Afin de mieux appréhender l'effet plastifiant de la chaîne latérale par rapport aux interactions ioniques, une étude comparative du comportement thermomécanique des ps-PES-F-PES 2 et as-PES-F-PES a été réalisée.

IV-2.1. Propriétés thermomécaniques des membranes ps-PES-F-PES élaborées à partir de solutions de polymère dans la DMAc

Les Figure 52 (a,b) représentent l'évolution du module de conservation et de $\tan\delta$ en fonction de la température, dans le cas des membranes obtenues à partir de ps-PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 3 et ps-PES.

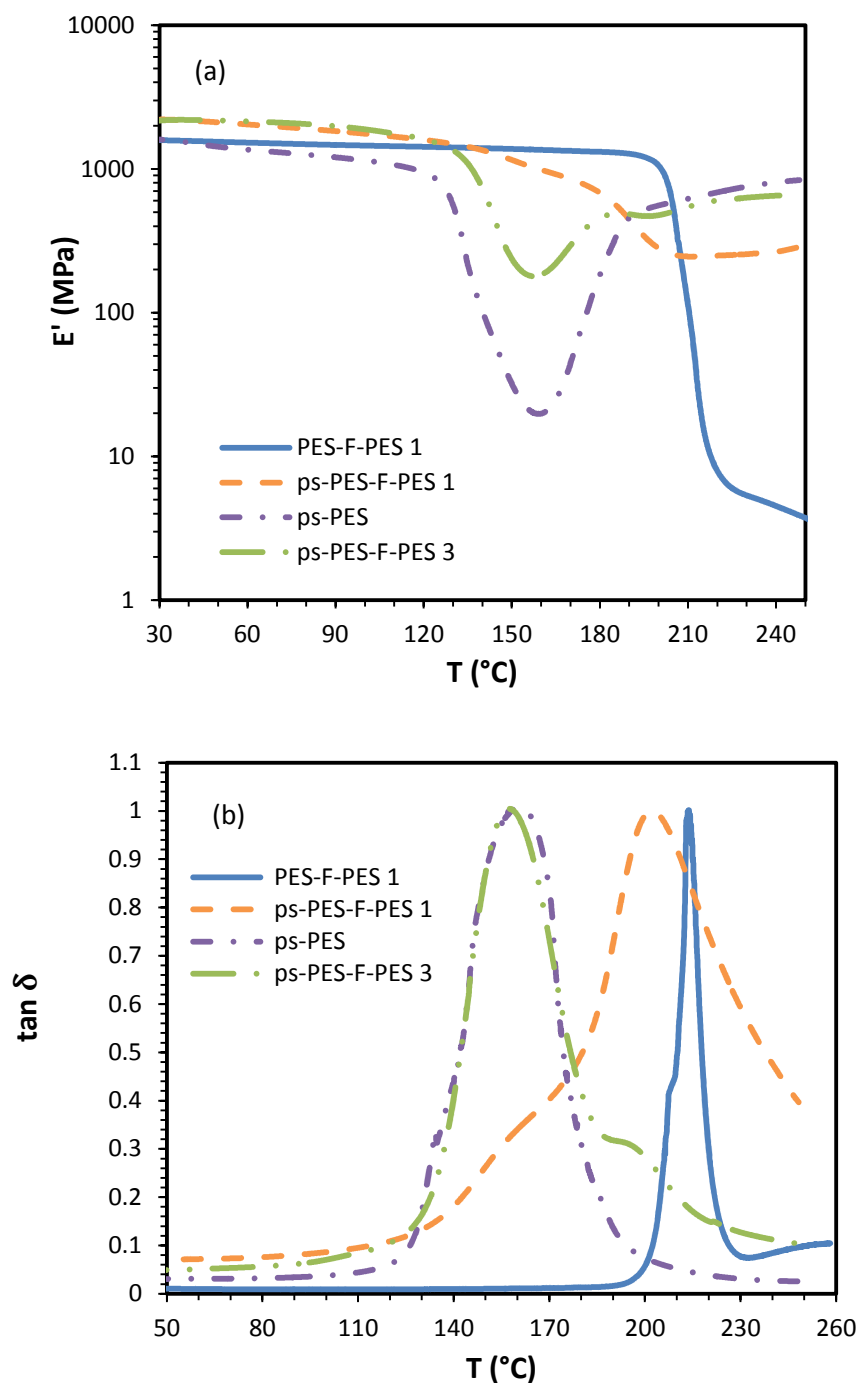


Figure 52 : (a) Module de conservation en fonction de la température ; (b) $\tan \delta$ en fonction de la température pour les ionomères PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 1, ps-PES, ps-PES-F-PES 3

Le comportement thermomécanique observé jusqu'à 120°C montre que l'effet des chaînes latérales dépend de la structure du polymère, du taux de chaînes latérales greffées et de leur répartition le long de la chaîne principale. Ainsi, dans le cas du ionomère statistique, où la fonction ionique est distribuée de façon aléatoire sur toute la longueur de la chaîne

polymère PES, un léger effet plastifiant est observé, avec une faible diminution de la valeur du module de conservation par rapport à celle du polymère non-fonctionnalisé (PESp). En revanche, dans le cas des copolymères, ps-PES-F-PES, la valeur du module de conservation augmente de 300 MPa par rapport à celles des copolymères PES-F-PES. Cette augmentation est peu dépendante de la CEI (Tableau 29). Dans ces copolymères, on peut supposer que les chaînes formant les domaines hydrophobes ont des modules équivalents à ceux des blocs F-PES des copolymères non-fonctionnalisés. Par contre, la forte concentration volumique d'ions des domaines ioniques (presque 2 fois plus forte que pour l'ionomère statistique) devrait favoriser les interactions électrostatiques et donc augmenter le module de conservation de la membrane.

Par ailleurs, dans cet intervalle de températures (20-120°C) on peut constater que les modules de conservation des (co)polymères fonctionnalisés ne sont pas constants. Une légère décroissance est observée tant pour le ps-PES que les ps-PES-F-PES. Ce comportement pourrait être dû aux mouvements locaux des chaînes perfluorées latérales qui sont susceptibles d'augmenter avec la température.

A partir de 120°C, les modules de conservation chutent pour le ps-PES comme pour les ps-PES-F-PES. Les valeurs de la température et de la pente sont dépendantes de la longueur du bloc hydrophile. Ainsi, plus le bloc est long plus la chute de module a lieu à une température proche de celle du ps-PES. Cette chute est associée à la température de relaxation α des chaînes constituant les blocs ioniques. Dans le cas du copolymère ps-PES-F-PES 1 (et également ps-PES-F-PES 2 qui n'est pas présenté sur cette figure), la chute du module de conservation a lieu en deux étapes avec un changement de pente vers 175 °C. L'évolution de la $\tan\delta$ avec la température montre un épaulement vers 156°C (Figure 52 b), qui doit correspondre à la relaxation des chaînes dans les domaines ioniques, et un pic vers 200°C que nous attribuons à la relaxation des chaînes dans les domaines hydrophobes.

Ionomère	E' (MPa) à 80°C	T_α (°C) ps-PES et F-PES
ps-PES	1300	157
ps-PES-F-PES 1	2000	156 et 200
ps-PES-F-PES 2	1900	181*
ps-PES-F-PES 3	2050	158 et 194
as-PES-F-PES	3027	216 et 255

*Les pics des deux phases se superposent

Tableau 29 : Caractéristiques thermomécaniques des membranes ionomères élaborées à partir d'une solution dans la DMAc

Ces valeurs doivent, cependant, être prises avec précaution, le comportement de ces ionomères étant beaucoup plus complexe. En effet, outre les phénomènes de relaxation, il faut ajouter, dans ce même intervalle de température (120-220°C), la déshydratation/dégradation des fonctions ioniques. Ainsi comme, il est montré sur la Figure 52 a, le module du ps-PES chute, puis au-dessus de 156°C une augmentation du module est observée. En cohérence avec les observations faites en ATG, cette augmentation est probablement due à la perte d'eau en interaction avec les fonctions acides sulfoniques mais aussi celle qui se forme au cours de la réaction entre deux fonctions acides sulfoniques pour former un anhydride. Cette élimination d'eau induit une augmentation du module de conservation par la réduction de son effet plastifiant. Par ailleurs on peut aussi considérer que la formation de fonctions anhydrides qui engendrent un phénomène de réticulation, contribue également à l'augmentation du module. Le pic de $\tan\delta$ dans cet intervalle de température est large et ne permet donc pas de dissocier ces deux effets.

En ce qui concerne les copolymères à blocs fonctionnalisés, le module de conservation du ps-PES-F-PES 3 augmente à une température proche de celle du ps-PES (156°C). Pour le ps-PES-F-PES 2, une faible augmentation du module est observée à 188°C alors que pour ps-PES-F-PES 1 un plateau est obtenu à partir de 200°C (Figure 52, a). Ces résultats semblent indiquer que la déshydratation des membranes à base de copolymères a lieu dans la même plage de températures que celle du ps-PES et que les phénomènes de déshydratation se

superposent aux phénomènes de relaxation des blocs hydrophobes. Le phénomène de déshydratation est plus marqué dans le cas des copolymères à plus forte proportion de phase hydrophile. La présence d'un plateau après 200°C avec un module de conservation compris entre 200 MPa et 1000 MPa est compatible avec le comportement d'un polymère réticulé.

IV-2.2. Influence du solvant d'élaboration sur les propriétés thermomécaniques des membranes ps-PES-F-PES

La nature du solvant peut avoir un impact fort sur les propriétés des membranes, notamment dans le cas des copolymères à blocs où les interactions solvant/bloc, bloc/bloc et la viscosité de la solution d'ionomère ont un rôle décisif sur la structuration et les séparations de phases. Dans ce travail l'étude porte sur deux solvants, le DMAc (diméthylacetamide) et le DMSO (diméthylsulfoxyde). Le DMSO est un solvant plus polaire ($\epsilon_{\text{DMSO}} = 47.3$, $\epsilon_{\text{DMAc}} = 37.2$) avec un point d'ébullition plus élevé que le DMAc (190°C et 166°C respectivement).

Les paramètres Flory-Huggins déterminés dans le sous chapitre précédent montre que le DMAc est un bon solvant pour les deux blocs tandis que le DMSO est un bon solvant que pour le bloc ionique. La Figure 53 présente l'évolution du module de conservation et de $\tan\delta$ avec la température des membranes obtenues à partir du ionomère ps-PES-F-PES 1 en solution dans les deux solvants.

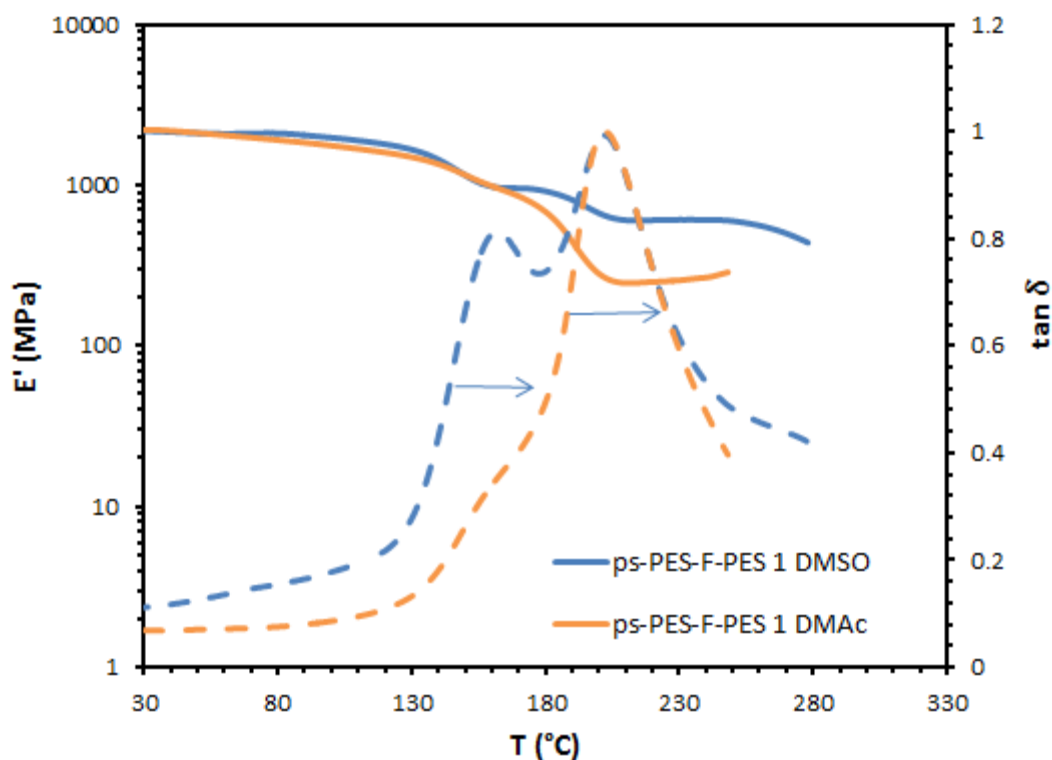


Figure 53 : Module de conservation et $\tan \delta$ des membranes obtenues à partir des ionomères ps-PES-F-PES 1 en solution dans le DMAc et dans le DMSO

Au-dessous de 120°C, les deux membranes présentent un comportement très similaire, les valeurs des modules de conservation sont quasi identiques. Ensuite, on observe entre 120 et 200 °C deux inflexions marquées, pour les membranes préparées à partir d'une solution de polymère dans le DMSO. Elles peuvent être attribuées aux relaxations des chaînes dans les domaines ioniques d'une part et dans les domaines hydrophobes d'autre part. Dans le cas de la membrane préparée avec une solution de polymère dans le DMAc, on observe également deux transitions mais moins distinctes. Cette différence peut s'expliquer par une séparation de phases entre les domaines ioniques et hydrophobes moins marquée dans le cas de la membrane préparée avec le copolymère en solution dans le DMAc que celle préparée avec une solution dans le DMSO. Les membranes ps-PES-F-PES élaborées à partir de solutions dans le DMSO présentent également un plateau au-dessus de 200°C mais les modules sont supérieurs à ceux des membranes élaborées dans le DMAc.

IV-2.3. Influence de la nature de la fonction ionique

Afin d'évaluer l'effet de la nature de la fonction ionique et notamment l'effet plastifiant de la chaîne perfluorée, sur le comportement thermomécanique des ionomères, l'analyse mécanique dynamique a été effectuée sur la membrane préparée avec l'ionomère as-PES-F-PES, ayant des fonctions acides sulfoniques greffées directement sur le squelette aromatique. La membrane n'a pu être obtenue qu'avec une solution du polymère dans le DMAc car le DMSO s'est avéré être un mauvais solvant. Le comportement mécanique de cette membrane a été comparé à celui de la membrane issue du ps-PES-F-PES 1 présentant une CEI similaire. Pour cette membrane, le DMAc a également été utilisé pour sa fabrication (Figure 54)

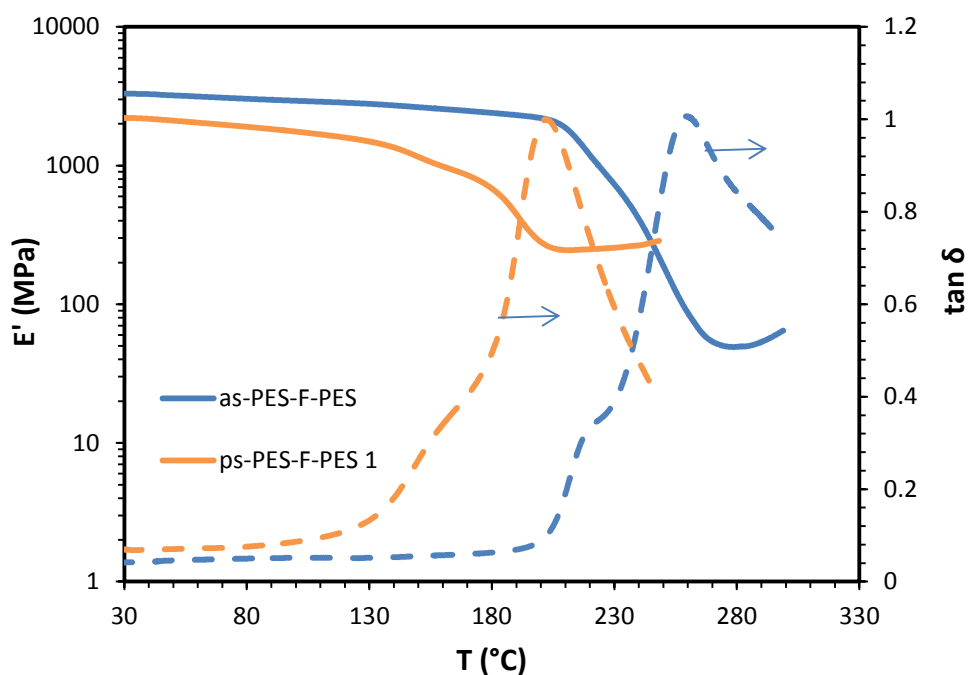


Figure 54 : Module de conservation et $\tan \delta$ des membranes obtenues à partir des ionomères as-PES-F-PES et ps-PES-F-PES 1 en solution dans le DMAc

Le as-PES-F-PES, possédant des fonctions acide sulfonique directement attachées sur les noyaux aromatiques du squelette polymère, présente un module de conservation plus élevé et stable dans un domaine de température plus important que celui du ps-PES-F-PES 1, (Figure 54). Le module de conservation de l'as-PES-F-PES est également supérieur à celui du

copolymère correspondant PES-F-PES 2 (avant la sulfonation). Sur la courbe représentant l'évolution de $\tan\delta$, un épaulement apparaît à 220°C avec un pic vers 255°C. En comparant ces données à celles obtenues pour l'as-PES et le copolymère non-fonctionnalisé (PES-F-PES), on peut supposer que le pic à 216°C correspond à la relaxation des chaînes constituant les zones hydrophobes et le pic à 255°C à la relaxation des chaînes des domaines hydrophiles¹⁵⁵. Ainsi, les chaînes des domaines ioniques de l'as-PES-F-PES relaxent à une température de plus de 100°C supérieure à celles du ps-PES-F-PES. La T_α de la phase hydrophobe de l'as-PES-F-PES est légèrement plus élevée que celle du copolymère de départ, (216°C au lieu de 210°C), du fait certainement de la rigidité de la phase ionique. Cette comparaison des propriétés met bien en évidence l'effet plastifiant de l'espaceur perfluoroalkyle.

Les phénomènes de déshydratation/réticulation observés avec les membranes ps-PES-F-PES sont moins visibles pour l'as-PES-F-PES. Des réactions de désulfonation/réticulation pourraient cependant, avoir lieu au-dessus de 120°C^{156,157,158} mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Un tableau récapitulatif des modules de conservation et des T_α de toutes les membranes ionomères étudiées sous forme acide est donné ci-dessous (Tableau 30).

¹⁵⁵ A.S.Badami, O.Lane, H.S. Lee, A. Roy, J.E.McGrath, *J.Membr.Sci*, **2009**, 333, 1-11

¹⁵⁶ M.L. Di Vona, E. Sgreccia, M. Tamilivanan, M.Khadraoui, C. Chassigneux, P. Knauth, *J. Membr. Sci.* **2010**, 354, 134-141

¹⁵⁷ M.L. Di Vona, E. Sgreccia, S.Licoccia, G. Alberti, L. Tortet, P. Knauth, *J. Phys. Chem. B.*, **2009**, 113, 7505-7512

¹⁵⁸ H.Hou, B. Maranesi, J.-F. Chailan, M.Khadraoui, R. Polini, M.L. Di Vona, P; Knauth, *J. Mater. Res.*, **2012**, 27, 1950-1957

Ionomère	E' (MPa) (80°C)	T _α (°C) ps-PES et F-PES	E' (MPa) (80°C)	T _α (°C) ps-PES et F-PES
	DMSO		DMAc	
ps-PES	1400	157	1300	157
ps-PES-F-PES 1	1900	157 et 198	2000	156 et 200
ps-PES-F-PES 2	1850	152 et 200	1900	181*
ps-PES-F-PES 3	1820	154 et 210	2050	158 et 194
as-PES-F-PES	/	/	3027	255 et 216

*Les pics des deux phases se superposent

Tableau 30 : Caractéristiques thermomécaniques des membranes ionomères élaborées à partir d'une solution dans la DMAc ou dans le DMSO

IV-2.4. Effet de la fonction acide sous sa forme sulfonate de lithium sur les propriétés thermomécaniques des membranes ionomères

La caractérisation des propriétés thermomécaniques des membranes sous leur forme sulfonate de lithium a été entreprise dans le but de masquer l'effet des fonctions acides pour mieux mesurer l'effet des chaînes latérales sur la séparation des phases. Le contre ion lithium a été choisi du fait de sa dimension proche de celle d'un proton. Récemment, il a été rapporté que la distance entre deux atomes de soufre de deux fonctions ioniques du Nafion-Li⁺ est plus courte que celle du Nafion-H⁺¹⁵⁹, du fait du caractère plus attracteur de Li⁺ par rapport aux oxoniums. De plus, la faible interaction cation Li⁺ / squelette polymère induit la formation de « clusters » ioniques. Ainsi, le cation Li⁺ peut être coordonné à 4 fonctions SO₃. Cette organisation des fonctions ioniques devrait être similaire dans le cas de nos copolymères et pourrait conduire à une nette augmentation de la relaxation α des domaines ioniques. La Figure 55 compare les propriétés mécaniques des membranes élaborées à partir de solutions dans le DMSO d'ionomère ps-PES-F-PES 1 sous les formes acide sulfonique et sulfonate de lithium.

¹⁵⁹ S.Endel, B. Daniel, L.Anti, K.Heiki, T. Tarmo, A. Alvo, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 2587

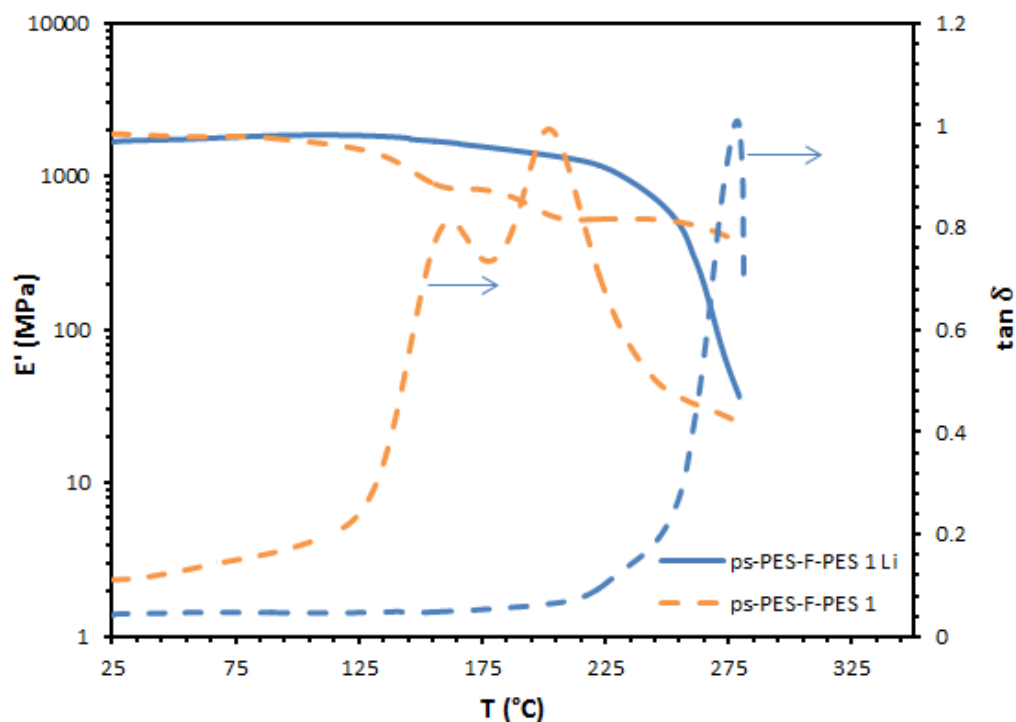


Figure 55 : Module de conservation et $\tan \delta$ des membranes obtenues à partir de l'ionomère ps-PES-F-PES 1 sous forme acide et sous forme de sel de lithium en solution dans le DMSO.

En dessous de 120°C, le module de conservation n'est pas affecté par la nature du cation, ce qui indique que l'organisation des fonctions ioniques ou la force des liaisons ioniques sont peu modifiées ou que leur impact est très faible sur la rigidité des copolymères aromatiques. Cependant, la chute du module de conservation pour les ionomères lithiés est déplacée de plus de 100°C par rapport aux ionomères sous forme acide. Sur la courbe présentant l'évolution de la $\tan \delta$ avec la température un pic apparaît, qui s'étale entre 210°C et 280°C avec un sommet à 276°C. Ce pic doit correspondre à la T_α des domaines ioniques alors que la T_α des domaines hydrophobes devrait apparaître à plus faible température, mais à cette vitesse de chauffage (2°C/min) les phénomènes de relaxations peuvent se chevaucher. Afin de mieux séparer ces deux relaxations, une DMA à plus faible vitesse de chauffage (0.5 °C/min) a été aussi effectuée. La diminution de la vitesse de chauffage, permet en effet de mieux distinguer l'épaule attribué à la relaxation des chaînes de la phase hydrophobe, qui est située vers 220°C. Néanmoins, cet épaulement devient encore plus faible avec l'augmentation de la chaîne hydrophile.

L'influence des fonctions acides sous leur forme saline, a également été étudiée sur les membranes as-PES-F-PESLi. Les évolutions du module de conservation et $\tan\delta$ en fonction de la température sont données sur la Figure 56.

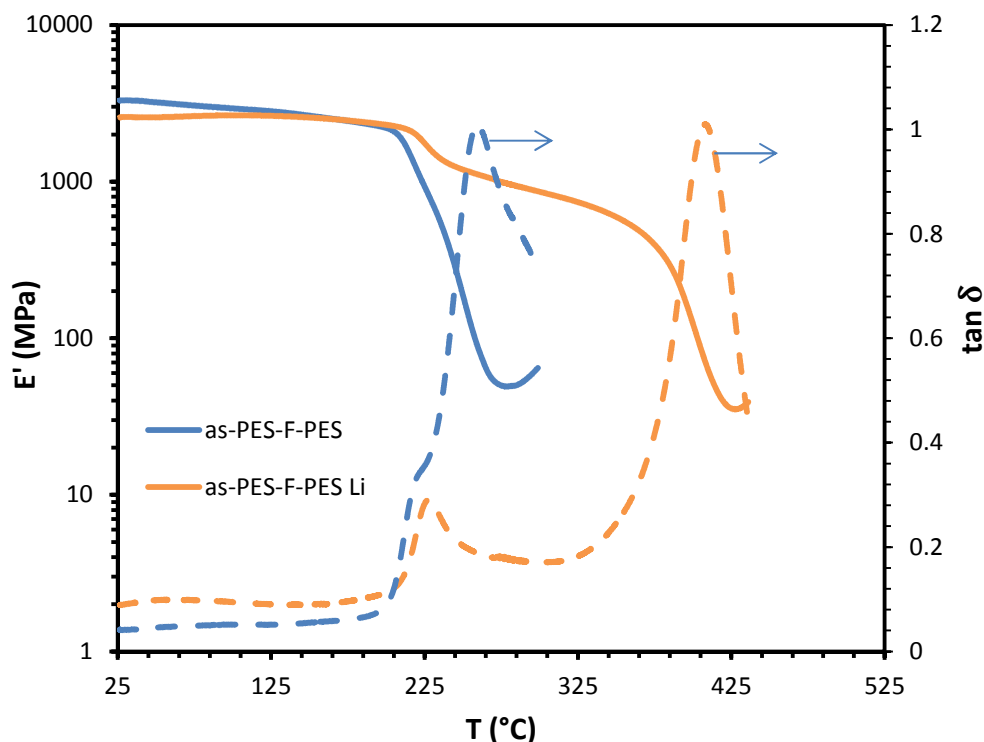


Figure 56 : Module de conservation et $\tan\delta$ des membranes obtenues à partir des ionomères as-PES-F-PES sous forme acide et sous forme de sel de lithium en solution dans le DMAc.

Les modules de conservation des ionomères sous forme lithiée, as-PES-F-PESLi et protonée, as-PES-F-PES sont identiques jusqu'à 220°C, comportement similaire à celui observé précédemment sur l'ionomère ps-PES-F-PES. La $\tan\delta$ du ionomère sous forme lithiée présente deux pics bien séparés, l'un à 230°C et l'autre à 407°C, tous les deux correspondent à des chutes de module donc à des phénomènes de relaxation. Le pic à 230°C doit correspondre à la T_α des domaines hydrophobes alors que celui à 407°C à la T_α des domaines ioniques.

IV-3. Propriétés mécaniques des membranes immergées dans l'eau

Le comportement thermomécanique des membranes ionomères a également été étudié par DMA en immersion dans l'eau. Cette étude nous permet d'évaluer l'effet plastifiant de l'eau. L'évolution du module de conservation en fonction de la température, des membranes des ionomères à blocs et de l'ionomère statistique, est présentée dans la Figure 57 et comparées à celle du Nafion. La plage de températures explorée est limitée par les conditions de fonctionnement de l'appareil de mesure : de l'ambiante à 80°C.

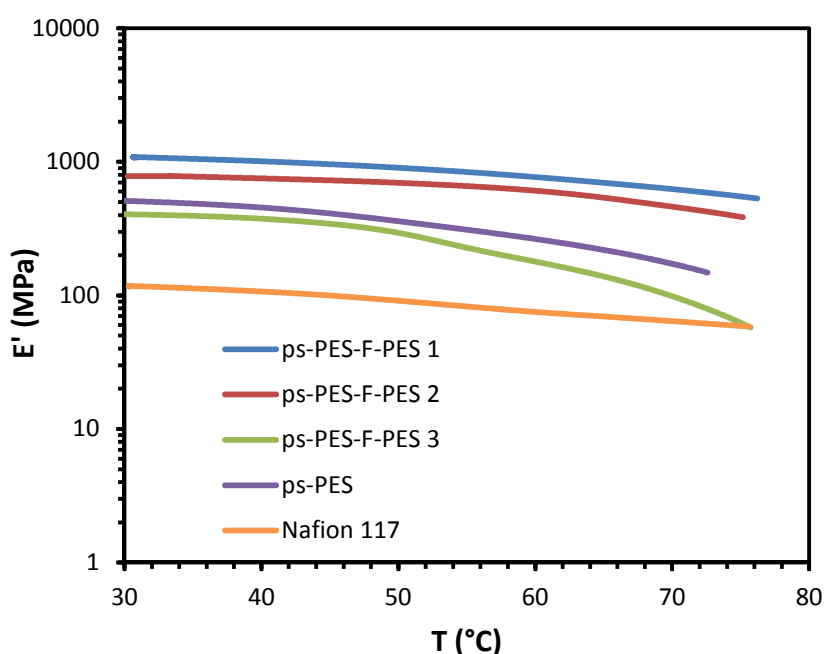


Figure 57 : Module de conservation des membranes immergées dans l'eau en fonction de la température (membranes préparées à partir d'une solution de polymère dans le DMSO)

Comme attendu, les modules de conservation des membranes ionomères mesurés dans l'eau sont plus faibles que ceux des membranes sèches (de l'ordre d'un facteur 2). Cette diminution est due à l'effet plastifiant de l'eau absorbée qui entraîne un gonflement des domaines ioniques de la membrane. Bien évidemment cette absorption d'eau augmente avec la CEI du polymère et fait chuter par conséquent la valeur du module. Une autre observation plus intéressante peut être faite si on compare les trois membranes ayant une

CEI volumique très proche (ps-PES-F-PES 2, ps-PES et Nafion). En effet on constate pour le domaine de température étudié le module de conservation du Nafion est plus faible que celui de l'ionomère ps-PES, lui-même étant plus faible que celui de l'ionomère ps-PES-F-PES 2. Ce constat met en évidence l'intérêt de la structure polymère à blocs. Une hypothèse qui peut être avancée pour expliquer ce fait est une structuration des blocs non sulfonés qui conduit à la formation de domaines hydrophobes bien définis qui contribuent au maintien des propriétés mécaniques des membranes. Ceci dit, il faut toutefois considérer que cet effet positif sur le module n'est pas systématique car si on regarde l'évolution du module du copolymère à blocs ps-PES-F-PES 3 on s'aperçoit que si celui-ci est supérieur à celui du Nafion à 30°C il devient équivalent à 70°C. On peut donc considérer qu'il existe une limite au maintien des propriétés mécaniques de la membrane qui dépend de la longueur respective des blocs sulfoné et non sulfoné

Dans le Tableau 31 sont résumées les valeurs des modules des membranes à l'état sec et dans l'eau à 30°C et 70°C pour les différents ionomères :

Ionomère	CEI (meq.H⁺/g)	CEIv (meq.H⁺/dm³)	E'(MPa) Sec, (30°C)	E' (MPa) eau, (30°C)	E' (MPa) eau, (70°C)
ps-PES-F-PES 1	0.9	1.44	2000	1000	620
ps-PES-F-PES 2	1.2	1.92	2012	800	450
ps-PES-F-PES 3	1.5	2.4	2065	400	91
ps-PES	1.3	1.95	1800	520	170
Nafion117®	0.9	1.84	400	120	63

Tableau 31 : Module de conservation des ionomères à l'état sec et immergés dans l'eau

On a constaté par ailleurs que le solvant utilisé pour l'élaboration de la membrane, n'a pas d'effet sur la valeur du module de conservation et sa variation avec la température (Figure 58).

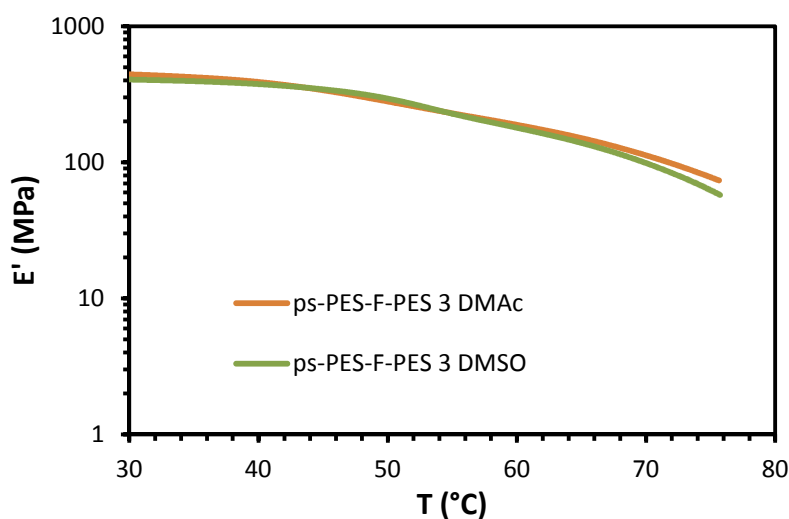


Figure 58 : Module de conservation des membranes de l'ionomère ps-PES-F-PES (élaborées à partir d'une solution de polymère dans le DMSO et dans la DMAc) immergées dans l'eau vs la température

IV-4. Bilan et conclusions

Les conclusions les plus marquantes de ce sous-chapitre peuvent être résumées ci-dessous :

- Les blocs polysulfones : hydrogéné (PES) et partialement fluoré (F-PES) ne sont pas miscibles. L'incompatibilité a été prouvée par les mesures DSC, sur le mélange des oligomères, et DMA.
- Les chaînes de la phase ionique des ps-PES-F-PES relaxent à partir de 120°C. A partir de 156°C, le module de conservation augmente dû aux phénomènes de déshydratation des fonctions ioniques.
- Le solvant d'élaboration impacte le comportement thermomécanique de la membrane, ce qui pourrait indiquer une différence morphologique des membranes. Les membranes élaborées à partir d'une solution de polymère dans le DMSO semblent avoir une meilleure structuration que celles élaborées à partir d'une solution en DMAc.
- Deux températures de relaxation ont pu être déterminées sur la majorité des ionomères ps-PES-F-PES et as-PES-F-PES ce qui indique une séparation des phases. Cependant dans le cas des membranes des ionomères ps-PES-F-PES, des

phénomènes de dégradation de la chaîne pendante se superposent aux phénomènes de relaxations.

- Les ionomères sous forme lithiée ont également été étudiés, les températures de relaxation des chaînes des domaines hydrophiles sont augmentées de plus de 100°C. Les T_{α} des deux phases sont nettement séparées dans le cas du ionomère as-PES-F-PES tandis que pour les ionomères ps-PES-F-PES, les deux températures sont très rapprochées, le pic correspondant à la relaxation des chaînes des domaines hydrophobes n'étant pas bien marqué.
- La structure à blocs des copolymères améliore considérablement la tenue thermomécanique des membranes dans l'eau

V- Permeabilité aux gaz

Une membrane polymère de pile à combustible doit avoir une faible perméabilité aux gaz afin d'éviter que l'hydrogène (le combustible) et l'oxygène (la carburant) se mélangent.

Il est généralement admis que les gaz traversent les films polymères denses par un processus de « dissolution-diffusion ». De façon tout à fait générale le polymère peut être considéré comme un agencement plus ou moins ordonné, plus ou moins compact de chaînes macromoléculaires. Du fait des mouvements locaux des chaînes polymères, la structure macromoléculaire présente des vides ou volumes libres de taille et distribution variables. Ces espaces vides jouent le rôle de site d'accueil pour les molécules de gaz dissoutes lors de leur transport. Dans les polymères à l'état vitreux, les gaz circulent dans les volumes libres préexistants non-relaxés, donc tous les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la taille et la distribution des volumes libres influencent les propriétés de transport. Ces facteurs peuvent être reliés à la structure chimique du polymère et aux conditions d'élaboration de la membrane.

Les perméabilités à l'oxygène et à l'hydrogène des membranes des différents copolymères (PES-F-PES et ps-PES-F-PES) et obtenues à partir d'une solution de polymères dans le DMSO ou le DMAc sont présentées dans le Tableau 32. Les coefficients de perméabilité (P) ont été déterminés à 20°C.

Polymère (Solvant)	P H ₂ (barrer)*	P O ₂ (barrer)
PES-F-PES 1 (DMAc)	32.2	4.7
PES-F-PES 2 (DMAc)	24.4	3.3
PES-F-PES 3 (DMAc)	23.6	2.9
PESp ¹⁶⁰	15.0	1.3
ps-PES-F-PES 1 (DMSO)	10.3	0.8
ps-PES-F-PES 2 (DMSO)	8.4	0.5
ps-PES-F-PES 3 (DMSO)	7.8	0.5
ps-PES-F-PES 2 (DMAc)	8.8	0.5
Nafion 117® ¹⁶¹	5.5	0.9

* 1 barrer = 10^{-10} (cm³ (STP) / cm S cmHg)

Tableau 32: Perméabilité aux gaz des copolymères et des ionomères aromatiques à bloc

Dans la série des copolymères PES-F-PES, les perméabilités aux gaz (H₂ et O₂) diminuent avec l'augmentation de la taille du bloc PES et sont significativement plus élevées à celles du PESp¹⁶⁰. Le copolymère le plus perméable contient des blocs F-PES représentant 66% en poids du copolymère, alors que le moins perméable ne contient que 40% en poids de F-PES. Ces résultats indiquent que les domaines formés par les blocs F-PES sont plus perméables au gaz. Le fluor plus volumineux que l'hydrogène doit sans doute induire une augmentation du volume libre du polymère, résultats en accord avec ceux d'Aitken et al¹⁶⁰ qui ont obtenu des perméabilités plus élevées pour un polysulfone méthylé, comparativement à celles du bisphénol, induit par la substitution des hydrogènes du bisphénol par des groupes méthyle volumineux¹⁶⁰. De plus, il est connu que les composés fluorés sont plus perméables que les composés hydrogénés dû à la forte affinité du fluor avec les gaz notamment avec l'oxygène¹⁶². Le greffage des fonctions ioniques sur le squelette aromatique, (ps-PES-F-PES) réduit sensiblement la perméabilité aux gaz. L'effet est plus notable sur la perméabilité à l'oxygène, une diminution d'un facteur 6 est observée alors que pour l'hydrogène la perméabilité diminue que d'un facteur 3 environ.

¹⁶⁰ C.L. Aitken, W.J. Koros, D.R. Paul, *Macromolecules*, **1992**, 25,14

¹⁶¹ Thèse R. Sood, Université de Grenoble, **2012**

¹⁶² T. Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 6, 1714.

Cette différence pourrait s'expliquer par la présence dans les membranes ps-PES-F-PES de volumes libres de très faibles tailles qui permettraient le passage uniquement de petites molécules comme l'hydrogène. En comparant les résultats obtenus à ceux du Nafion, la perméabilité à l'oxygène des membranes ps-PES-F-PES est plus faible alors que celle à l'hydrogène est plus élevée. Dans les membranes ionomères, les domaines ioniques ont une contribution négligeable sur la perméabilité¹⁶³ du fait de la forte cohésion des chaînes polymères via des forces électrostatiques. En conséquence la perméabilité est assurée majoritairement par la phase hydrophobe. Nos résultats sont en parfait accord, avec une diminution de la perméabilité aux gaz avec la diminution de la fraction volumique de la phase hydrophobe (augmentation de la CEI). Cependant, une différence plus importante est observée entre les membranes ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 2. En ce qui concerne le solvant d'élaboration, les perméabilités aux gaz semblent être légèrement plus élevée pour la membrane ps-PES-F-PES 2 élaborée à partir d'une solution dans le DMAc.

V-1. Bilan et conclusions

Les conclusions les plus marquantes de ce sous-chapitre peuvent être résumées par :

- Les blocs hydrophobes F-PES sont plus perméables aux gaz que leur homologue PES.
- Les membranes ionomères, ps-PES-F-PES ont une perméabilité comparable au Nafion. La perméabilité des deux gaz diminue avec la longueur des blocs hydrophiles.
- La membrane ps-PES-F-PES 2 élaborée à partir d'une solution dans la DMAc présente des coefficients de perméabilités légèrement plus élevés aux ceux des membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMSO.

VI- Propriétés de gonflement à l'eau

La connaissance du comportement des membranes vis à vis de l'eau est un point essentiel pour analyser leurs propriétés de transport ionique. Ce comportement est également déterminant en ce qui concerne la tenue mécanique des membranes. Une étude de sorption

¹⁶³ F.Piroux, E. Espuche, R. Mercier, *J.Membr. Sci.* **2004**, 232, 115-122

ainsi qu'une étude du gonflement en condition d'immersion des membranes ont donc été envisagées.

Différentes relations peuvent être utilisées pour décrire la teneur en eau d'une membrane dans des conditions données:

- Le taux de gonflement, τ (%), est calculé selon l'équation (9) :

$$\tau (\%) = (m_g - m_s) / m_s * 100 \quad (9)$$

Dans cette équation m_g représente la masse d'ionomère après gonflement dans l'eau, et m_s représente la masse d'ionomère sec.

- Le nombre de molécules d'eau par mol de fonction ionique, SO_3H (λ). Ce paramètre est calculé selon l'équation (10) :

$$\lambda = (\tau(\%) * 10) / (\text{CEI} * M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (10)$$

Avec la capacité d'échange ionique (CEI) exprimée en meq. H^+ /g de polymère, et la masse molaire de l'eau ($M_{\text{H}_2\text{O}}$) en g/mol

La teneur en eau a été déterminée par immersion des membranes dans l'eau à différentes températures. L'étude par immersion dans l'eau a été réalisée sur les différentes membranes. Nous avons aussi réalisé les isothermes de sorption à 25°C sur les membranes élaborées dans le DMSO.

VI-1. Sorption de l'eau

L'eau a pour effet de gonfler les membranes hydrophiles. Ce phénomène est essentiellement osmotique et un équilibre est atteint lorsque la force osmotique de dilution est contrebalancée par la force de rappel élastique produite par la déformation du matériau. Les isothermes d'adsorption de l'eau (évolutions de τ et λ en fonction de l'activité de l'eau) à 25°C, des membranes ps-PES-F-PES élaborées à partir d'une solution dans le DMSO ont une forme sigmoïdale similaire à celle du Nafion (Figure 59 a et b).

Cette allure, est classique des isothermes de type BET II (Brunauer-Emmett-Teller) avec trois régions distinctes :

- Au-dessous de 20% HR, la courbe est concave. L'eau prise dans cette région est dite fortement liée et elle est principalement absorbée sur les sites ioniques. Cette eau participe à la solvation des fonctions ioniques perfluorosulfoniques. Ce type de sorption, guidée par des interactions spécifiques, est de type Langmuir.
- Entre 20-70% HR la quantité de l'eau augmente linéairement avec le HR, la sorption suit la loi d'Henry. Cette loi établie que la quantité d'eau absorbée est directement proportionnelle à l'activité de l'eau.
- Au-dessus de 70% HR la courbe est convexe. L'augmentation de la teneur en eau avec le HR est rapide. L'eau prise dans cette région est faiblement liée et elle se comporte comme l'eau liquide. Pour ces fortes valeurs d'activité de l'eau, l'eau forme des clusters.

La quantité d'eau absorbée par les membranes est dépendante de la CEI, plus la CEI est élevée plus le τ est élevé. Ceci étant on observe que les membranes à base de ps-PES-F-PES 2 et de ps-PES-F-PES 3 ont un comportement assez similaire et ce malgré une différence de CEI. Ce résultat semble signifier qu'un autre paramètre est susceptible d'influer sur le phénomène de sorption. On peut ainsi supposer que le niveau de percolation et de dimension des domaines ioniques pour ces deux types de membranes sont relativement proche et que cette structuration a une influence sur la sorption d'eau. On constate également que les courbes de sorption de la membrane à base de ps-PES-F-PES 1 et de la membrane Nafion117® sont assez similaires au moins dans le domaine d'humidité relative compris entre 10 et 70%. Les deux ionomères ont des CEI (meq. H^+ /g) proches, mais des CEI volumiques assez différents : Nafion117® 1.9 meq. H^+ /dm³ et ps-PES-F-PES1 1.5 meq. H^+ /dm³.

L'évolution de λ pour un HR compris entre 10 et 60% est quasi identique pour le ps-PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 2 et le Nafion 117®. Ces résultats semblent indiquer que dans cette plage d'humidité relative, la sorption est principalement imposée par la fonction ionique. Cependant, le ps-PES-F-PES 3, possédant la CEI la plus élevée présente des λ légèrement plus faibles, dans cette même plage d'humidité relative. Ce comportement a déjà été observé

pour d'autres copolymères à blocs, avec une sorption plus faible pour les copolymères les plus fonctionnalisés ($\text{CEI} > 1.2 \text{ meq. H}^+/\text{g}$)¹⁶⁴. A partir d'une humidité relative de 70%, où les clusters d'eau commencent à se former, les courbes de sorption évoluent différemment, en fonction de la CEI et de la nature du polymère. Ainsi, pour une humidité relative de 90%, le ps-PES-F-PES 2 absorbe presque 9 molécules d'eau par site ionique alors que le ps-PES-F-PES 3 et le ps-PES-F-PES 1 absorbent 8 et 7 molécules d'eau respectivement. Le Nafion117® a un comportement intermédiaire entre celui du ps-PES-F-PES 2 et du ps-PES-F-PES 3.

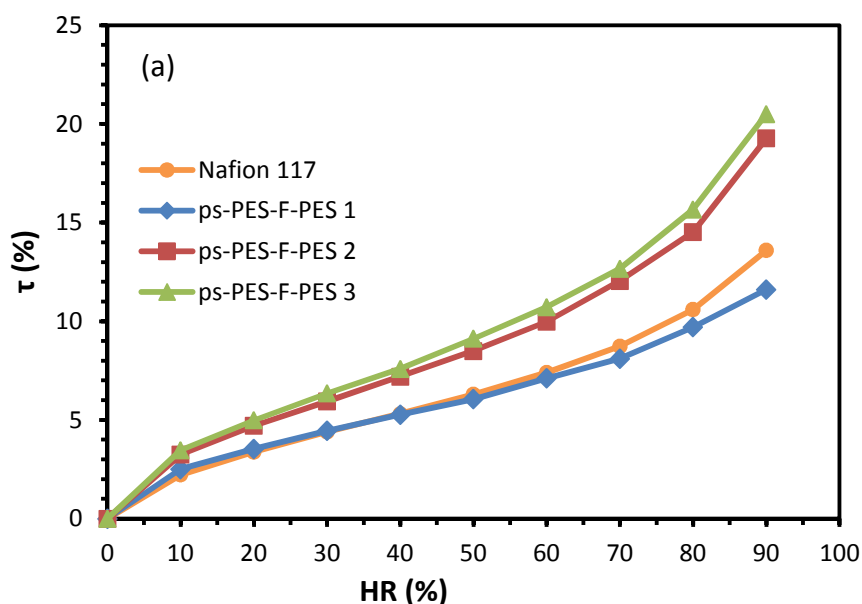


Figure 59 : (a) Isothermes de sorption de l'eau pour les ionomères aromatiques et pour le Nafion117® : τ vs HR%

¹⁶⁴ K.D.Kreuer, M.Shuster, B.Obliers, O.Diat, U.Traub, A.Fuchs, U.Klock, S.J. Paddison J.Maier, *J. Power Sources*, **2008**, 178, 499-509

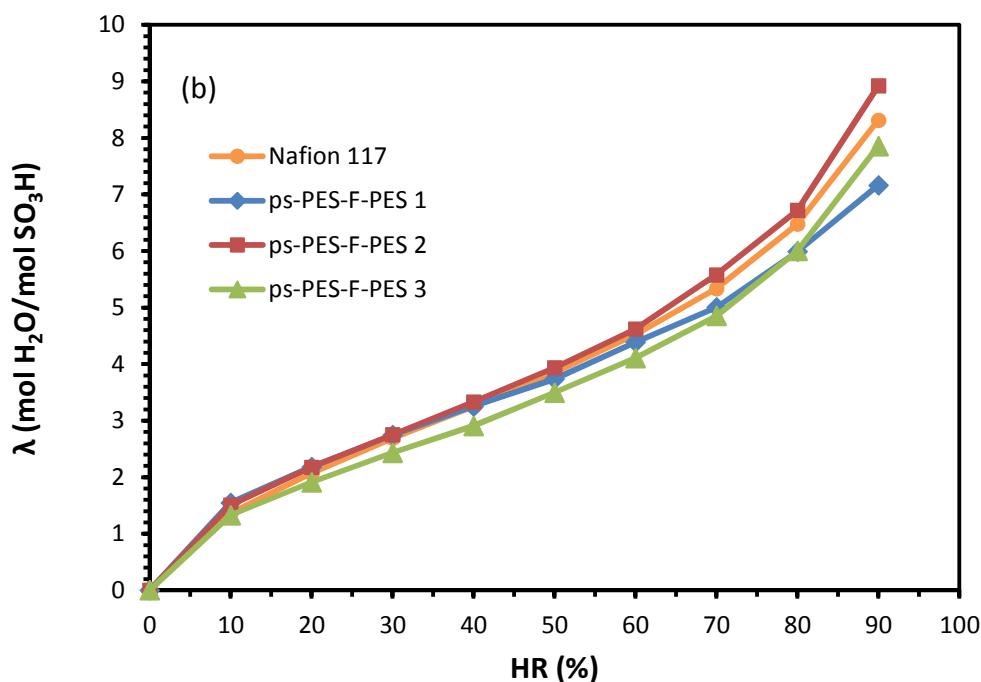


Figure 59 : (b) Isothermes de sorption de l'eau pour les ionomères aromatiques et pour le Nafion117® : λ vs HR%

Ces résultats peuvent être corrélés avec les tailles des blocs hydrophiles et hydrophobes qui vont avoir un impact direct sur la morphologie des membranes. Les blocs hydrophiles des ps-PES-F-PES ont la même structure chimique, des masses équivalentes (E_w) très voisines, mais les tailles des domaines ioniques sont différentes, en fonction des longueurs des blocs hydrophiles et leur proportion (CEI). La taille des domaines ioniques et leur percolation doivent augmenter avec la longueur des blocs hydrophiles et donc favoriser l'adsorption d'une quantité plus importante d'eau notamment au point de rosée. De plus la proportion des blocs hydrophobes diminue avec l'augmentation de la CEI, ils sont moins bien percolés et la contrainte qu'ils exercent sur le gonflement des domaines ioniques exercée par les domaines hydrophobes est plus faible.

VI-1.1. Bilan et conclusion

Les résultats les plus marquants de ce sous-chapitre peuvent être résumés par :

- Pour une humidité relative de l'eau comprise entre 10 et 70%, les valeurs de sorption des copolymères à blocs sont similaires à celles du Nafion 117®.

VI-2. Gonflement des membranes par immersion dans l'eau

L'étude du gonflement à l'eau des membranes a été réalisée en les immergeant dans l'eau maintenue à une température comprise entre 30 et 80°C. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec une membrane Nafion 117®.

VI-2.1. Evolution de la prise d'eau avec le temps d'immersion

Sur la Figure 60 sont présentées deux courbes de gonflement à l'eau et ce à 80°C, correspondant aux membranes préparées à partir du ps-PES et du ps-PES-F-PES 2 et mises en œuvre à partir d'une solution de polymère dans le DMSO. Comme on peut le voir, la prise en eau des membranes étudiées est rapide, pendant les 30 premières minutes. Mais il faut néanmoins un temps d'immersion d'environ 15 heures pour atteindre un taux de gonflement stable.

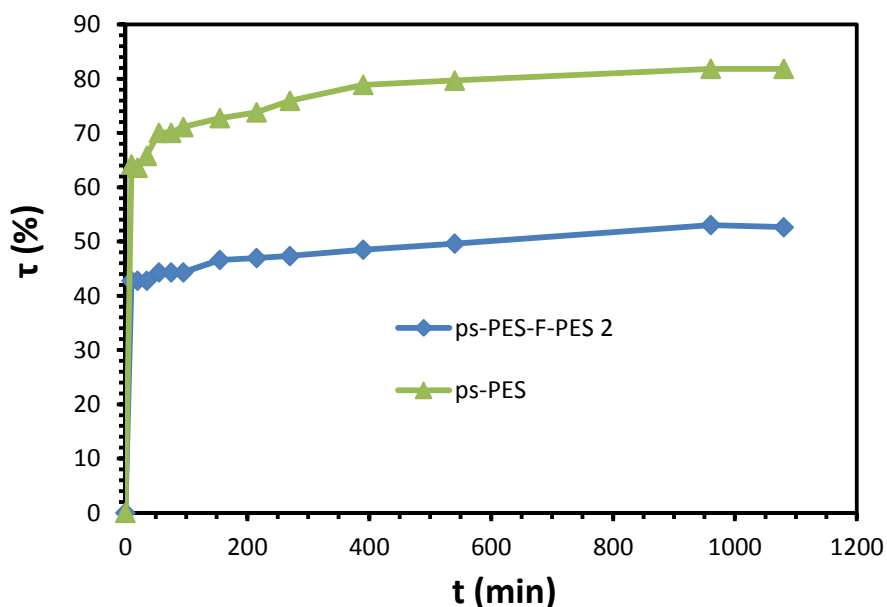


Figure 60 : Evolution de $\tau(\%)$ en fonction de temps pour les membranes du ps-PES-F-PES 2 et ps-PES élaborées dans le DMSO

VI-2.2. Influence de la structure de l'ionomère sur la prise d'eau

La quantité d'eau prise par une membrane immergée dans l'eau est plus conséquente que celle d'une membrane soumise à une humidité relative, même voisine de 100%. La différence de sorption d'un ionomère en présence d'eau liquide et d'eau à l'état vapeur est liée à la différence d'énergie de surface à l'interface liquide/vapeur. Cette différence, notable, déjà observée pour de nombreux ionomères est nommée le paradoxe de Schröder dans la littérature et a été expliquée par des modèles thermodynamiques¹⁶⁵. Cependant selon certains auteurs le Nafion ne présente pas le paradoxe de Schröder^{166,167}, les différences de sorption sont liées au traitement thermique à laquelle les membranes ont été soumises préalablement. L'évolution, avec la température, de la teneur en eau, τ (%) et λ , des membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMSO des ionomères, ps-PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 2, ps-PES-F-PES 3, de l'ionomère statistique, ps-PES et du Nafion 117® est présentée sur la Figure 61. Les valeurs ont été relevées après 24 h d'immersion.

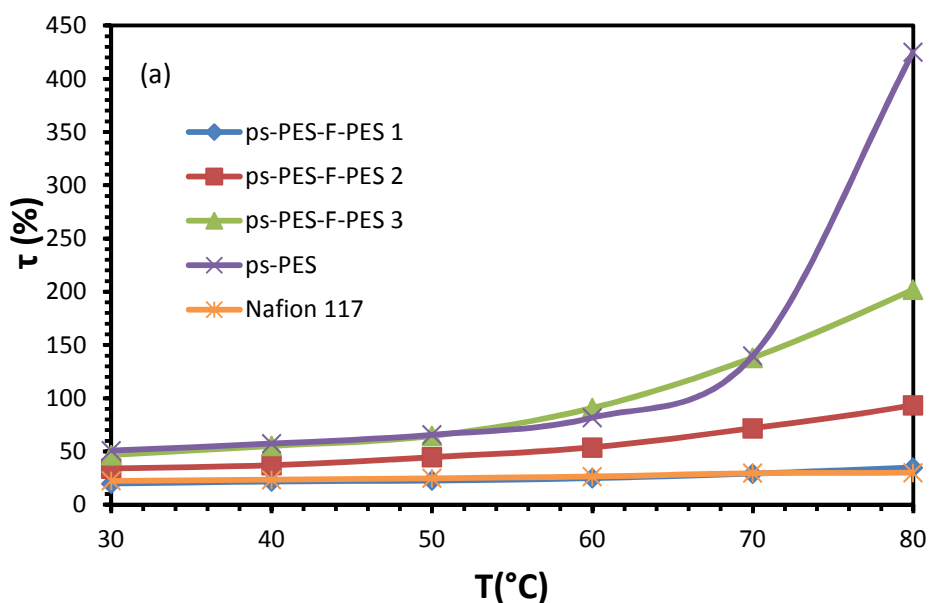


Figure 61 : (a) Evolution de τ (%) des membranes ionomères élaborées dans le DMSO

¹⁶⁵ V. Freger, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 24-36

¹⁶⁶ P. Choi, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, E601,

¹⁶⁷ L.M. Onishi, J.M. Prausnitz, J. Newman, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 10166-10173

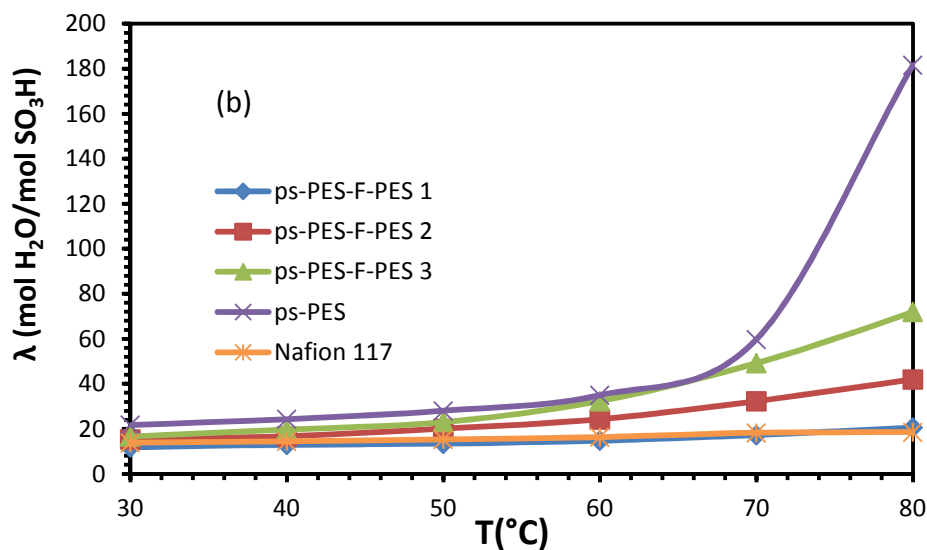


Figure 61 : (b) Evolution de λ - en fonction de la température des membranes ionomères élaborées dans le DMSO

L'évolution de τ (%) avec la température des membranes ps-PES-F-PES 1 et Nafion117® est quasi identique (Figure 61), comportement similaire à celui obtenu pour la sorption en fonction de l'humidité relative. Les ionomères ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3, de CEI supérieure au Nafion117® présentent des τ (%) plus élevés, l'écart augmente avec la température. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DMA en immersion. La même évolution est observée pour l'évolution de λ . Cependant entre 20 et 50°C les valeurs de λ des différents ionomères sont relativement proches, le rapport entre les λ ps-PES-F-PES 3 / λ ps-PES-F-PES 1 varie entre 1.3 et 1.7 alors qu'à partir de 60°C, les écarts deviennent notables, le rapport entre les λ ps-PES-F-PES 3 / λ ps-PES-F-PES 1 atteint 3.8 à 80°C. L'augmentation des valeurs de λ d'une membrane immergée dans l'eau avec l'augmentation de la CEI et de la température a également été observée sur des polymères perfluorosulfoniques. En effet les membranes Dow 836, CEI = 1.18 meq.H⁺/ g et Dow 1084 CEI = 0.92 meq.H⁺/ g présentent des λ = 22 meq.H⁺/ g et λ =12 meq.H⁺/ g à 20°C respectivement¹⁶⁴. L'ionomère statistique ps-PES de CEI voisine de celle du ps-PES-F-PES 2, présente un τ (%) plus élevé que son homologue à blocs. De plus, à des températures supérieures à 80°C, le ps-PES est à l'état de gel, du fait d'une prise excessive d'eau, alors que l'ionomère à blocs conserve une bonne stabilité dimensionnelle. Ces résultats montrent l'effet bénéfique d'une structure à blocs sur la stabilité dimensionnelle d'une membrane exposée à l'eau.

L'augmentation de la taille des domaines ioniques (longueurs des blocs hydrophiles, CEI), de la densité des fonctions ioniques, de la température augmente drastiquement la capacité des membranes à s'hydrater. Pour ces forts taux d'hydratation de la membrane, la pression exercée par les domaines ioniques gonflés réduit notablement l'élasticité des domaines hydrophobes en allant jusqu'à la dissolution des polymères contenant des domaines hydrophobes peu organisés et percolés comme dans le cas de ps-PES.

En comparant ces ionomères au Nafion117® il faut dire que la concentration en fonction acide de domaines ioniques devraient être presque deux fois supérieures pour les ionomères ps-PES-FPES que pour le Nafion117® (E_w du bloc ionique d'un ps-PES-F-PES est 537 g/mol d'ion, E_w Nafion117® 1100 g/mol d'ion). De plus la chaîne polymère des ionomères aromatiques est plus rigide et moins hydrophobe que celle du Nafion®, en effet des interactions entre les molécules d'eau et les fonctions SO_2 du squelette polymère peuvent avoir lieu. Les mesures d'angle de contact que nous avons réalisées sur les membranes polymères PESp et F-PESp montrent un caractère assez hydrophobe des membranes. Des angles de contact de $75.5^\circ (\pm 1.5^\circ)$ et de $81.4^\circ (\pm 1.4^\circ)$ ont été déterminés pour le PESp et le F-PESp respectivement. L'hydrophobicité de ces polymères a également été confirmée par le faible taux de gonflement des membranes dans l'eau à $80^\circ C$, avec un gonflement de seulement 1% et 2% pour le F-PES et le PES¹⁶⁸ respectivement. En conclusion une plus forte prise d'eau par les membranes aromatique doivent être plutôt corrélées à leur CEI et à la morphologie des membranes.

VI-2.3. Influence du solvant d'élaboration sur la prise d'eau

L'évolution des courbes de $\tau(\%)$ et λ en fonction de la température, des membranes ps-PES-F-PES élaborées à partir d'une solution soit dans le DMSO, soit dans le DMAC, est montrée sur la Figure 62 a et b.

¹⁶⁸ Radel User Guide, Solvay Solexis

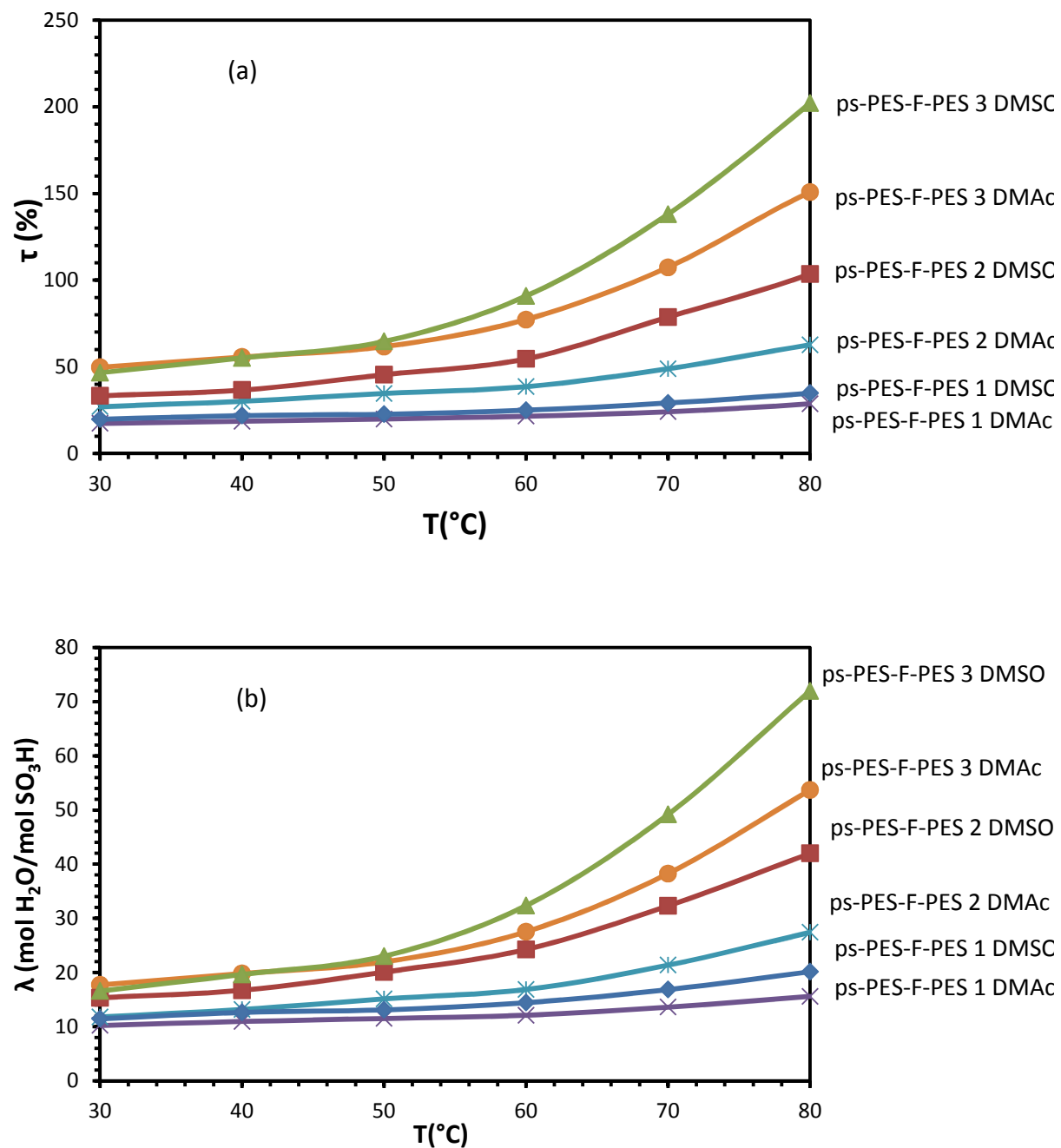


Figure 62 : (a) τ (%) des membranes des ionomères élaborées dans le DMAc et le DMSO en fonction de la température ; (b) λ pour les membranes ionomères élaborées dans le DMAc et le DMSO en fonction de la température

Toutes les membranes élaborées dans le DMSO ont un taux de gonflement nettement supérieur, notamment au-delà de 60°C. Pour expliquer, cette différence significative de prise d'eau due à la mise en œuvre des membranes plusieurs hypothèses peuvent être avancées : (i) par la porosité des membranes élaborées dans le DMSO (ii) par la présence de solvant résiduel dans les membranes élaborées dans le DMAc (solvant éliminé lors du gonflement dans l'eau) ou (iii) par une structuration différente des domaines hydrophile/hydrophobes induite par les interactions solvant polymère.

Si on se réfère aux résultats obtenus concernant les mesures de la perméabilité aux gaz, les coefficients de perméabilité des membranes élaborées à partir d'une solution dans la DMAc sont légèrement supérieures à ceux des membranes obtenues avec des solutions dans le DMSO. On peut considérer que l'effet de porosité des membranes n'est pas à l'origine des différences de gonflement. Les analyses RMN réalisées sur les membranes, avant gonflement, montrent l'absence de solvant résiduel pour les deux familles de membranes. La seconde hypothèse peut également être écartée. De ce fait, ce comportement doit être lié à la morphologie de la membrane et notamment à la séparation des phases hydrophiles et hydrophobes, séparation qui conditionne l'accessibilité des fonctions ioniques à l'eau (présence de zones ioniques piégées dans des zones hydrophobes par exemple). Les évolutions du taux de gonflement et du module de conservation, obtenu par analyse mécanique dans l'eau, avec la température, sont donc contradictoires. L'évolution des modules de conservation avec la température des membranes élaborées dans les deux solvants est quasi identique (cf. Figure 58). Pour expliquer ce comportement nous émettons plusieurs hypothèses :

- Dans les conditions des mesures de la DMA, la vitesse de chauffe de 1 °C/min et sous la tension imposée par les mors de la DMA, les membranes ont un gonflement similaire.
- La tenue mécanique des membranes dans cette plage de température est essentiellement dépendante des domaines hydrophobes des membranes peu affectés par l'eau absorbé.
- Le gonflement des membranes affecte différemment leur facteur géométrique lors de la mesure DMA, facteur géométrique déterminé avant

gonflement, avec la présence d'un gonflement anisotrope, ce qui peut fausser les résultats DMA.

Une étude sur une anisotropie éventuelle du gonflement a été menée, ainsi l'évolution de l'épaisseur et de la section des membranes avec le taux de gonflement a été suivie.

VI-2.4. Anisotropie du gonflement

Aucune anisotropie dans le plan X,Y, ayant été mesurée nous avons choisi de mesurer le diamètre de la membrane. Le diamètre (\emptyset , plan X Y) et l'épaisseur (e, direction Z) des membranes sèches et gonflées, ont été mesurés et les gonflements dans le plan X,Y noté $(Rg)_{x,y}$ et selon la direction Z, noté $(Rg)_z$ ont été déterminés, en utilisant les équations (11), (12).

$$(Rg)_{x,y} = \frac{(\emptyset_{\text{eau}} - \emptyset_{\text{sec}})}{\emptyset_{\text{sec}}} \cdot 100 \quad (11)$$

$$(Rg)_z = \frac{(e_{\text{eau}} - e_{\text{sec}})}{e_{\text{sec}}} \cdot 100 \quad (12)$$

Les gonflements dans le plan et dans l'épaisseur des membranes, obtenues à partir d'une solution dans le DMSO et gonflées dans l'eau à 80°C sont représentés sur la Figure 63. Les ionomères ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3 présentent une forte anisotropie: le gonflement dans la direction Z est 2 fois plus élevé que dans le plan XY. L'ionomère ps-PES-F-PES 1 présente une anisotropie plus faible, soit un facteur de 1.5. La morphologie des membranes permet un gonflement plus important de la structure dans l'épaisseur, associé sans doute à une organisation préférentielle des domaines ioniques dans la membrane^{169,170}.

¹⁶⁹ H.S.Lee, A.Roy, O.Lane, S. Dunn, J.E. McGrath, *Polymer*, **2008**, 49, 715-723

¹⁷⁰ M. Lee, J.-K. Park, H.-S. Lee, O. Lane, R.B. Moore, J.E. McGrath, D. G. Baird, *Polymer*, **2009**, 50 6129 – 6138.

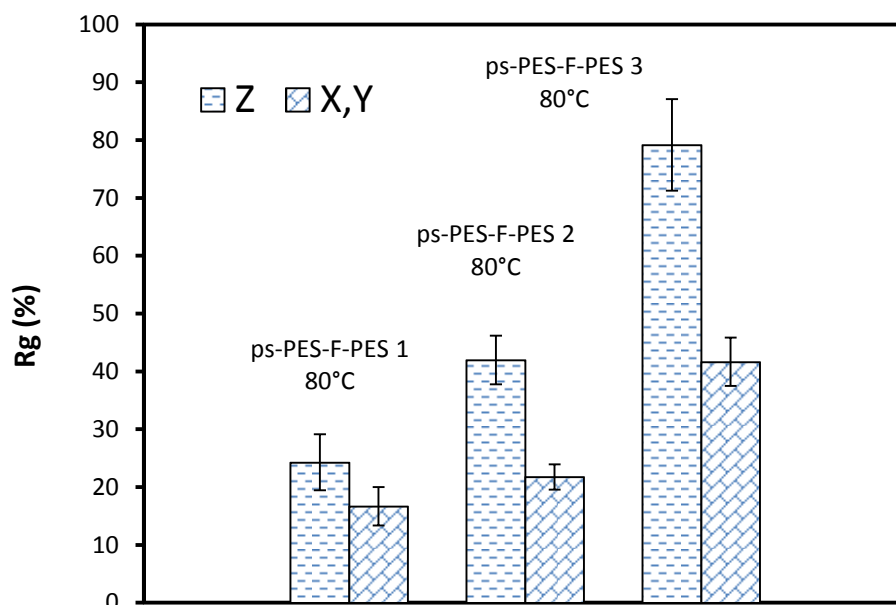


Figure 63 : Anisotropie du gonflement à 80°C des membranes élaborées dans le DMSO

L'impact du solvant d'élaboration sur l'anisotropie du gonflement à 80°C pour le copolymère PES-F-PES 2 est présenté sur la Figure 64. L'anisotropie du gonflement semble être plus faible pour l'ionomère élaboré à partir d'une solution dans le DMAc. Cette différence pourrait expliquer, en partie, les résultats contradictoires obtenus par les études de DMA sous immersion et de gonflement à l'eau. En effet, le facteur géométrique intervenant dans le calcul du module de conservation, n'évolue pas de manière similaire pour les deux membranes avec le gonflement à l'eau.

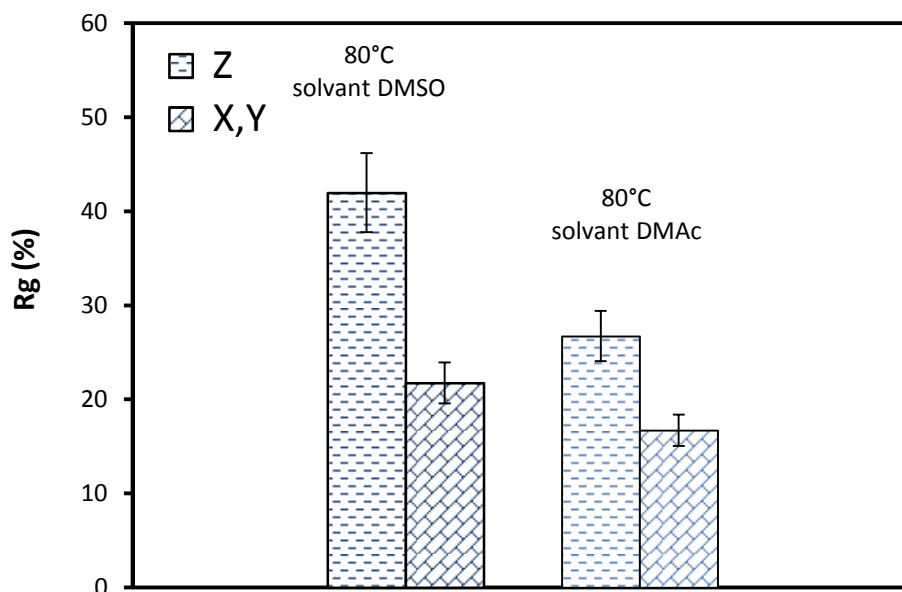


Figure 64 : Anisotropie du gonflement à 80°C des membranes du ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborées dans le DMSO et dans le DMAc

VI-2.5. Bilan et conclusions

Les résultats les plus marquantes de ce sous-chapitre peuvent être ainsi résumés :

- Pour une humidité relative de l'eau comprise entre 10 et 70%, les valeurs de sorption des copolymères à blocs sont similaires à celles du Nafion117®.
- Le gonflement dans l'eau des membranes ionomères, de même CEI ps-PES-F-PES 1 et Nafion117®, est quasi identique.
- Les λ , τ augmentent significativement avec la CEI et la température.
- L'ionomère statistique ps-PES est soluble dans l'eau au-dessus de 80°C alors que l'ionomère à blocs de CEI proche, ps-PES-F-PES 2, conserve une bonne stabilité dimensionnelle.
- Le solvant d'élaboration a un fort impact sur le gonflement des membranes dans l'eau ce qui semble indiquer des morphologies différentes, ou une organisation préférentielle des domaines.
- Un gonflement anisotrope des membranes a été mis en évidence, l'anisotropie est plus importante sur les membranes élaborées dans le DMSO.

VII- Etude morphologique des ionomères aromatiques

La caractérisation structurale des ionomères aromatiques a été effectuée par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). Cette technique permet de caractériser la microstructure à une échelle typiquement comprise entre 1 et 100 nm et a été largement employée pour étudier la morphologie des membranes ionomères. Elle est très utile notamment pour mettre en évidence la nanoséparation de phase entre domaines hydrophiles et hydrophobes, et déterminer l'impact de différents paramètres (chimie, mise en œuvre, hydratation, température) sur les distances de séparation entre les différents domaines dans le matériau. L'ionomère le plus étudié du point de vue structural est le Nafion. Nous avons vu que plusieurs modèles morphologiques ont été proposés pour décrire l'organisation complexe de cette membrane perfluorosulfonée. Dans ce travail, nous nous plaçons dans le cadre du modèle de rubans élaboré par Gebel et Diat¹⁷¹. Nous avons étudié par SANS la morphologie de nos membranes en fonction de la teneur en eau afin d'évaluer l'effet de l'hydratation sur la microstructure. Nous comparerons systématiquement nos résultats avec ceux obtenus sur le Nafion.

Le sous chapitre s'organise en 5 sections. D'abord (Section 1), nous présentons les spectres SANS du Nafion mesurés en fonction de la quantité d'eau et les lois de dilution obtenues, afin de rappeler le comportement du matériau de référence et introduire la méthodologie d'analyse des données de diffusion de rayonnement. Ensuite nous présentons nos résultats :

- Section 2 : Structure de l'ionomère statistique, ps-PES, mesurée afin de vérifier la nanostructuration de la membrane à cause de la présence de la fonction ionique de type acide perfluorosulfonique.
- Section 3 : Structure des membranes des ionomères ps-PES-F-PES élaborées à partir d'une solution dans deux solvants différents (DMAc et DMSO) afin d'évaluer l'impact de la structure à blocs et l'influence du solvant sur la nanostructuration.

¹⁷¹ G.Gebel, O.Diat, *Fuel cells*, **2005**, 5, 261-276

- Section 4 : Structure de la membrane de l'ionomère as-PES-F-PES, mesurée pour évaluer l'impact de la structure de la fonction ionique sur la nano-structuration des membranes.
- Section 5 : Conclusions.

VII-1. Gonflement du Nafion

Les spectres de diffusion de rayonnement du Nafion à différents taux d'hydratation sont représentés sur la Figure 65. L'intensité diffusée, $I(q)$, où q représente le vecteur de diffusion, est obtenue par regroupement radial des images 2D isotropes. On observe les deux pics de corrélation – ionomère (~ 3 nm) et matrice (~ 10 nm) – caractéristiques du Nafion, ainsi qu'une forte remontée aux petits angles traduisant l'organisation à plus grande échelle (> 10 nm).

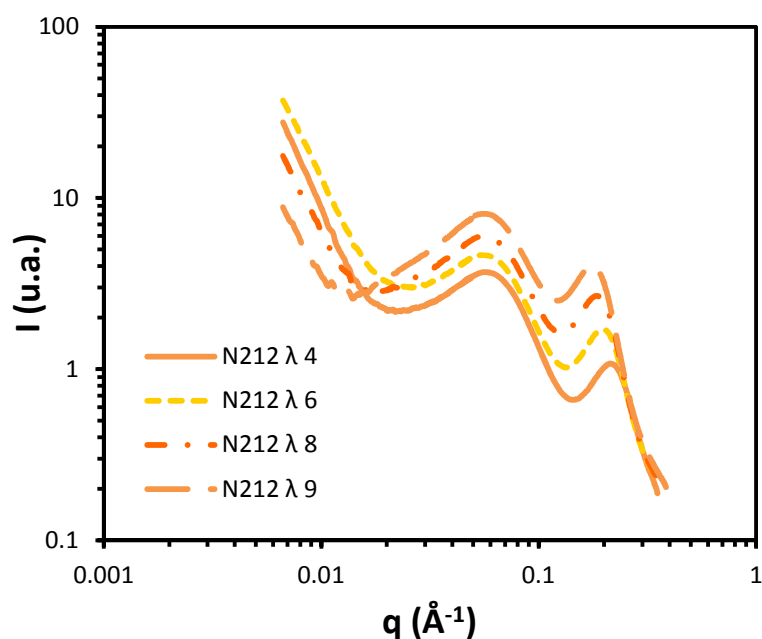


Figure 65 : Spectres SAXS du Nafion 212® mesurés à différents taux d'hydratation (Humidité relative comprise entre 52 et 90%). Courtoisie de S. Lyonnard.

On observe que le pic ionomère se déplace vers les petits angles (ou petits vecteurs de diffusion q) quand la teneur en eau augmente, ce qui indique l'expansion des domaines ioniques et le gonflement de la structure à l'échelle nanométrique. L'évolution de la distance

de corrélation moyenne associée au pic ionomère, d_{ion} , en fonction de λ montre un comportement linéaire avec un changement de pente à une valeur de λ égale à environ 30 (Figure 66a). Ce changement de pente indique l'existence de deux régimes de dilution :

- Pour $\lambda < 30$, on obtient une pente proche de 1, typique de la dilution de lamelles ou d'objets unidimensionnels,
- Pour $\lambda > 30$, la loi de dilution suit une pente proche de 0.5, caractéristique de la dilution d'objets de dimension 2, comme des cylindres.

En extrapolant la distance de corrélation moyenne à la valeur limite à $\lambda = 0$ (inaccessible expérimentalement), on obtient une valeur seuil notée d_0 , égale à 27 Å pour le Nafion. Dans le cadre du modèle élaboré par Gebel et Diat¹⁷¹, d_0 représente la taille moyenne des agrégats hydrophobes allongés, de type rubans, qui sont plongés dans le milieu continu ionique. On peut alors calculer la grandeur $(d_{ion}-d_0)$ qui correspond à la taille moyenne des domaines ioniques. L'évolution de $(d_{ion}-d_0)$ en fonction de λ est reportée sur la Figure 66b. On observe que $(d_{ion}-d_0)$ augmente avec la quantité d'eau (entre 0 et 120 Å) avec les mêmes pentes et régimes que d_{ion} .

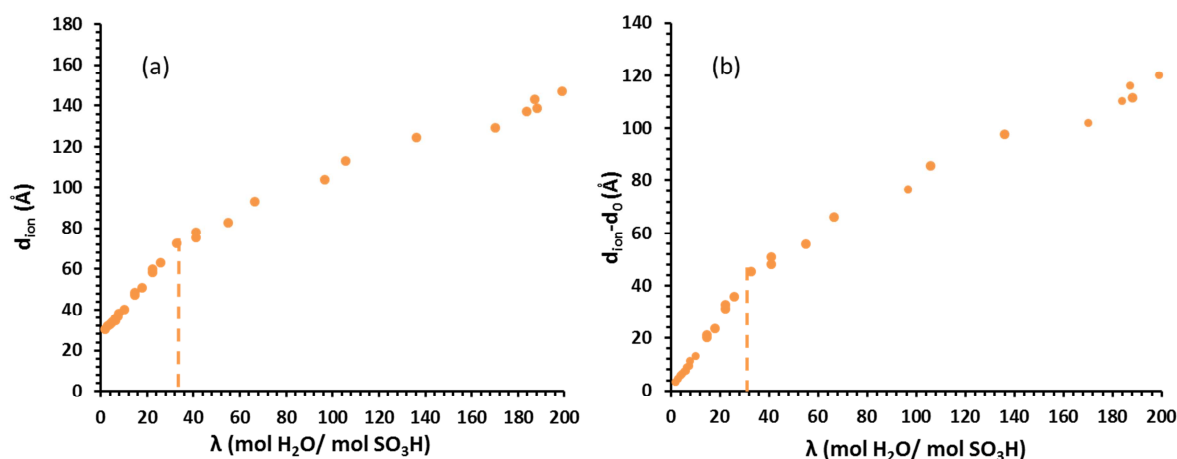


Figure 66 : Nafion 117® (a) d_{ion} et b) $d_{ion}-d_0$ en fonction de λ . Les valeurs de gonflement supérieures à $\lambda=30$ sont obtenues sous pression¹⁷².

L'augmentation de la quantité d'eau a également un effet sur l'intensité du pic matrice, mais pratiquement pas sur la position de ce pic. Ceci dépend toutefois du type de Nafion étudié, (ou plus généralement du type de membrane PFSA (acide perfluorosulfonique), et en

particulier des conditions de mise en œuvre de la membrane, de son histoire thermique, de la cristallinité du matériau. On peut procéder comme pour le pic ionomère et extraire, dans certains cas, une loi de dilution d_{mat} ou $(d_{\text{mat}} - d_{0\text{mat}})$ des objets organisés à cette échelle.

Le spectre $I(q)$ présente une autre région d'intérêt, qui est celle des grands vecteurs de diffusion, typiquement $0.25 < q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité diffusée décroît alors fortement et suit une loi en q^{-4} , appelée loi de Porod. Cette loi est caractéristique d'une interface abrupte entre deux phases (la fonction de densité est un créneau). L'observation d'un comportement de Porod dans le Nafion indique que la séparation hydrophile/hydrophobe est très nette et fortement marquée. A partir de la mesure expérimentale de l'intensité diffusée, on peut déterminer la valeur de la surface spécifique σ , *i.e.* la surface de polymère par groupe ionique en contact avec l'eau, à partir de l'équation (13) :

$$\sigma = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} I q^4 v_0}{2\pi \Delta \rho^2 \Phi_p} \quad (13)$$

où v_0 représente le volume de polymère par groupe ionique, $\Delta \rho$ la différence de densité de longueur de diffusion entre l'eau et le polymère (terme de contraste) et Φ_p la fraction volumique en polymère. Pour le Nafion, on obtient typiquement une surface spécifique d'environ 55 \AA^2 par groupe ionique¹⁷².

VII-2. Structure du ionomère statistique

La caractérisation structurale de la membrane de l'ionomère ps-PES a été effectuée en fonction de deux paramètres : l'hydratation et la nature du solvant employé lors de la mise en œuvre. Nous présentons d'abord les résultats obtenus pour les membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMSO, puis comparerons avec les spectres obtenus pour les membranes élaborées dans le DMAc.

¹⁷² G. Gebel, *Polymer*, **2000**, 41, 5829-5838

VII-2.1. Effet de l'hydratation sur la nanostructure

Les membranes de l'ionomère statistique (ps-PES) élaborées à partir d'une solution dans le DMSO ont d'abord été séchées à 60°C sous vide. Puis, une membrane a été équilibrée à l'ambiante ($\lambda \sim 0$) et les autres ont été conditionnées à différentes températures pendant vingt-quatre heures dans l'eau de manière à obtenir différents taux d'hydratation (Tableau 33).

Température d'équilibration (°C)	ϕ_p^*	λ (molH ₂ O / molSO ₃ H)
30	0.67	14
60	0.49	29
80	<0.1	(membrane gélifiée) ~1000

* fraction volumique de polymère

Tableau 33 : Préparation de l'ionomère statistique à différents taux d'hydratation.

Les spectres SANS bruts et les spectres SANS traités (selon la procédure décrite dans le chapitre conditions opératoires) des membranes de l'ionomère statistique sont présentés respectivement sur les Figure 67a et Figure 67b.

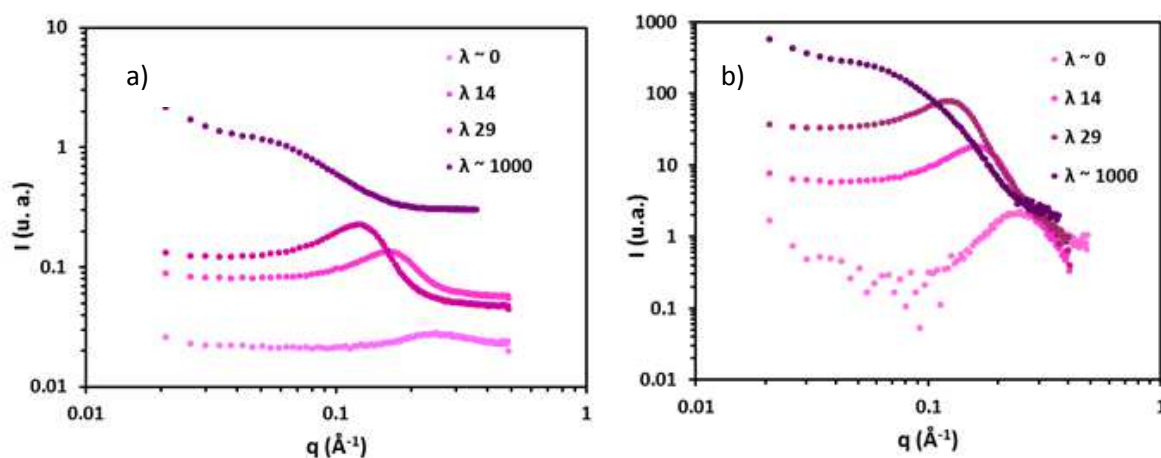


Figure 67 : Membranes ps-PES élaborées dans le DMSO à différents taux d'hydratation. (a) Spectres bruts ; (b) Spectres traités (soustraction de l'incohérent à grands q).

La membrane équilibrée à l'ambiante (Figure 67a) présente un pic caractéristique d'intensité très faible, à cause de la très faible teneur en eau et donc d'un contraste insuffisant. La soustraction de l'incohérent dans ce cas est à considérer avec précaution, car le « plateau » de bruit de fond à grands q n'est pas facile à observer ni définir. Toutefois, un pic de corrélation est clairement visible à $q \sim 0.25 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui indique la présence d'eau résiduelle dans cette membrane.

On observe une évolution continue des spectres avec l'hydratation, et notamment la présence d'un pic de corrélation qui se déplace vers les petits angles quand la teneur en eau augmente. Pour $\lambda = 14$ et 29, ce pic est relativement prononcé et situé entre 0.1 et 0.2 \AA^{-1} , soit dans la même région que le pic ionomère du Nafion. A fort gonflement (membrane gonflée dans l'eau à 80°C, $\lambda = 1000$), la structure est moins bien organisée et le pic apparaît alors sous la forme d'un épaulement assez large localisé sur un signal croissant fortement à petits q , typiquement le facteur de forme d'objets diffusants de grande taille, ce qui est compatible avec l'état gélifié de cette membrane.

Le pic observé ici peut être associé, tout comme dans le Nafion, à l'existence d'une corrélation moyenne entre les domaines ioniques contenant la fonction acide perfluorosulfonique. On peut extraire une distance de séparation moyenne (d_{corr}) à partir de la position du pic pour les échantillons $\lambda = 14$ et 29, et la comparer avec celle du Nafion (Tableau 34)

ionomère	λ (molH ₂ O / molSO ₃ H)	ϕ_p	d_{corr} (Å)
ps-PES (DMSO)	14	0.67	38
	29	0.49	52
Nafion117®	15	0.67	48
	26	0.54	63
	33	0.48	72

Tableau 34 : Valeurs de λ , ϕ_p et distances de corrélation moyennes d_{corr} du ionomère statistique et du Nafion117®.

Les distances de corrélation pour l'ionomère ps-PES sont plus faibles que celles du Nafion à teneur en eau comparable. Ce comportement a été déjà observé par Yoshimura et al.¹⁷³, et est généralement spécifique aux polymères aromatiques. La réduction de la distance de corrélation peut être due à la plus forte rigidité d'un squelette aromatique par rapport à la chaîne en PTFE du Nafion.

VII-2.2. Caractérisation de l'interface : loi de Porod

Pour l'ionomère statistique, la loi de variation de l'intensité diffusée à grands q est dépendante du taux d'hydratation de la membrane. La Figure 68 (a et b) montre la représentation dite de Porod des données SANS (Iq^4 / ϕ_p vs q), dans laquelle l'existence d'une interface abrupte sera mise en évidence par l'obtention d'un plateau à grands q . Pour la membrane équilibrée à $\lambda = 14$, on obtient clairement une loi de Porod (Figure 68a), ce qui n'est pas le cas pour la membrane équilibrée à $\lambda = 29$ (Figure 68b).

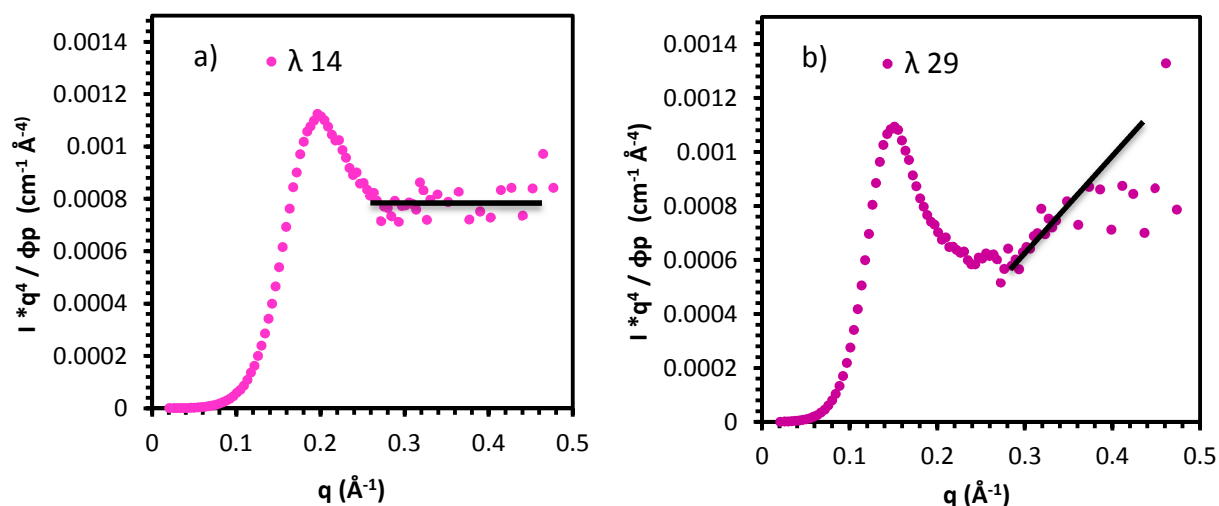


Figure 68 : Représentation de Porod pour le ionomère statistique; (a) $\lambda = 14$ et (b) $\lambda = 29$.

¹⁷³ K.Yoshimura, K. Iwasaki, *Macromolecules.*, **2009**, 42, 9302-9306

Ce comportement peut être dû au fait qu'à forts taux d'hydratation, l'eau contenue dans les domaines ioniques de la membrane peut interagir avec le squelette aromatique de l'ionomère. Par conséquent, l'interface eau-matrice devient moins nette à cause du mouillage partiel du squelette polymère. Cet effet a déjà été observé pour des ionomères à base de PEEKK sulfoné par Kreuer et al.¹⁷⁴, qui ont montré que la surface des domaines ioniques est moins définie et plus rugueuse pour des ionomères aromatiques constitués par des PEEKK sulfonés par rapport au Nafion.

Les ionomères aromatiques ps-PES que nous avons synthétisés montrent donc un comportement qui est proche de celui des ionomères aromatiques de type PEEKK sulfonés, surtout aux forts taux d'hydratation.

VII-2.3. Influence du solvant

Les spectres $I(q)$ des membranes de l'ionomère ps-PES élaborées dans deux solvants (DMSO et DMAc) et équilibrées à même hydratation sont représentés sur la Figure 69. La forme et la position du pic caractéristique sont très similaires, ce qui indique que le choix du solvant ne semble pas avoir d'influence notable sur la morphologie finale des membranes obtenues à partir de l'ionomère statistique.

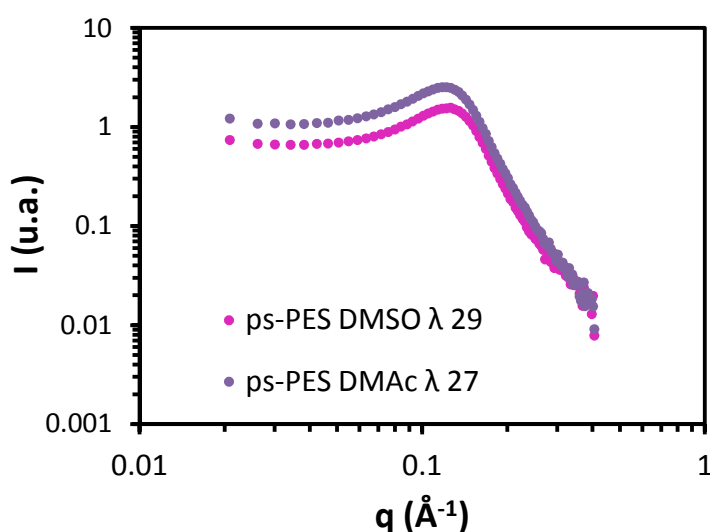


Figure 69 : spectres SANS des membranes de l'ionomère ps-PES élaborées en DMAc et en DMSO et équilibrées dans un état d'hydratation comparable.

¹⁷⁴ K.D. Kreuer, *J. Membrane Sci.*, **2001**, 185, 29-39

VII-3. Etude morphologique des membranes des ionomères aromatiques à blocs

VII-3.1. Ionomères aromatiques à blocs : tailles et représentations

La Figure 70 rappelle la formule chimique des ionomères synthétisés, et propose une représentation schématique des structures à blocs, rappelant les principales caractéristiques des ionomères : nomenclature, tailles des blocs hydrophiles ps-PES, tailles des blocs hydrophobes F-PES, position des chaînes pendantes perfluorosulfoniques et capacité d'échange ionique. Note : les couleurs employées seront systématiquement utilisées dans la représentation des données SANS pour différencier aisément les membranes 1 (bleu), 2 (rouge) et 3 (vert). Les dimensions moléculaires des ionomères sont rappelées dans le Tableau 35.

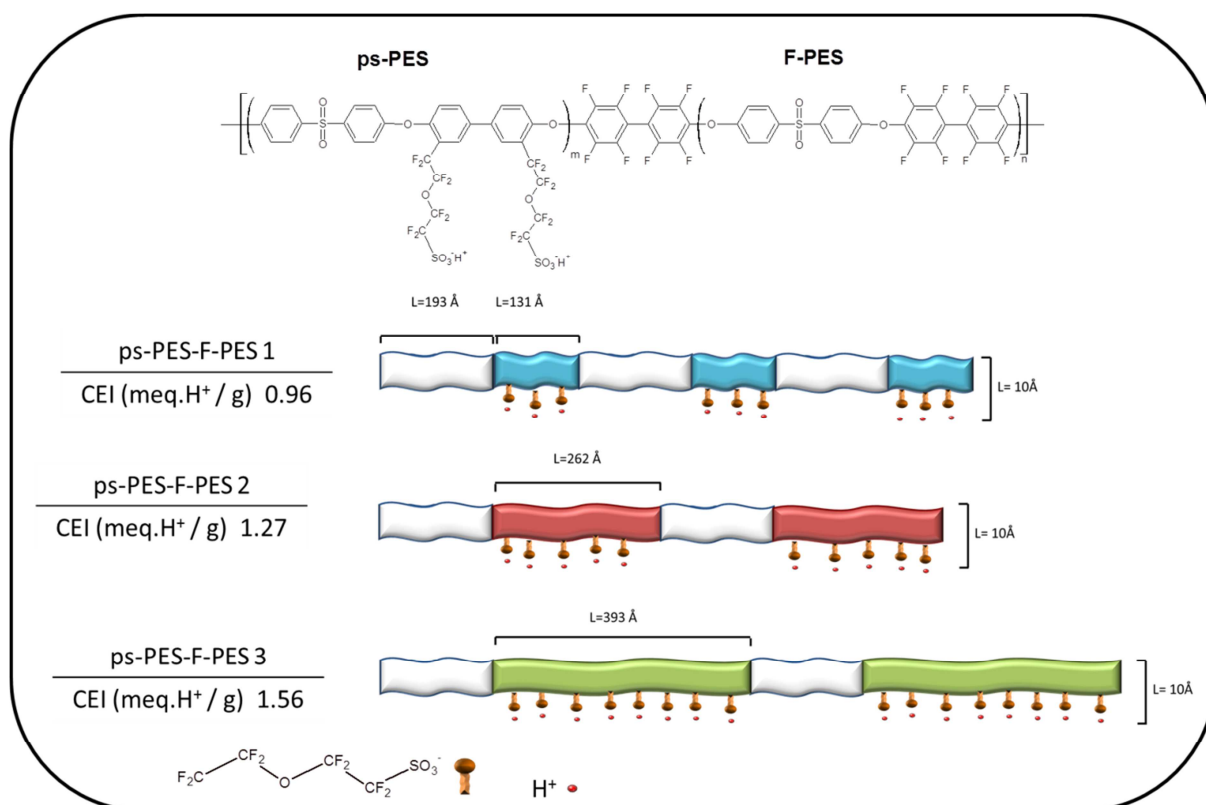


Figure 70 : Représentation schématique des structures chimiques des ionomères synthétisés et de la fonction ionique acide perfluorosulfonique. Note : le rapport d'échelle entre la taille des blocs ($>100 \text{ \AA}$) et la longueur des chaînes ($<10 \text{ \AA}$) n'est pas maintenu visuellement pour des raisons de clarté graphique.

Copolymère à blocs	Nb. unités ps-PES (m)	Nb. unités F-PES (n)	Longueur ps-PES (Å)	Longueur F-PES (Å)	Longueur chane latérale (Å)
ps-PES-F-PES 1 2500-5000	6.2	9.2	131	193	10
ps-PES-F-PES 2 5000-5000	12.5	9.2	262	193	10
ps-PES-F-PES 3 7500-5000	18.7	9.2	393	193	10

Tableau 35: Dimensions moléculaires « théoriques » des ionomères synthétisés.

La caractérisation structurale des trois ionomères aromatiques à blocs, ps-PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 2, ps-PES-F-PES 3 a été effectuée en fonction de deux paramètres : l'hydratation et la nature du solvant d'élaboration. Nous présenterons d'abord les résultats des membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMSO puis comparerons avec les spectres obtenus sur les membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMAc. Les membranes ionomères ont été équilibrées dans des conditions choisies pour obtenir des taux d'hydratation dans la gamme $\lambda = 0-120$. Une membrane de chaque type a été équilibrée à l'ambiante ($\lambda \sim 0$, membrane dite « sèche ») et les autres immergées pendant vingt-quatre heures dans l'eau à différents températures. Les valeurs de ϕ_p et λ obtenues sont reportées dans le Tableau 36.

Ionomère : ps-PES-F-PES 1			Ionomère : ps-PES-F-PES 2			Ionomère : ps-PES-F-PES 3		
Conditions d'hydratation	λ	ϕp	Conditions d'hydratation	λ	ϕp	Conditions d'hydratation	λ	ϕp
A l'ambiante	~0	~0	A l'ambiante	~0	~0	A l'ambiante	~0	~0
eau (ambiante)	11	0.77	eau (ambiante)	15	0.66	eau (ambiante)	15	0.61
eau (40 °C)	13	0.74	eau (40 °C)	17	0.63	eau (40 °C)	20	0.53
eau (60 °C)	16	0.71	eau (60 °C)	25	0.54	eau (60 °C)	34	0.41
eau (80 °C)	22	0.63	eau (80 °C)	43	0.40	eau (80 °C)	75	0.24
eau (100 °C)	31	0.55	eau (100 °C)	69	0.30	eau (100 °C)	111	0.17

Tableau 36 : Taux d'hydratation des ionomères étudiés.

VII-3.2. Structure des membranes « sèches »

Les spectres SANS des membranes équilibrées à l'ambiante, correspondant à un état de très faible hydratation, sont reportés sur la Figure 71 a et b. Un pic de corrélation marqué est présent à $q \sim 0.03 \text{ \AA}^{-1}$: ce pic sera appelé « pic matrice », par analogie avec la terminologie usuelle dans le Nafion. On n'observe en revanche aucun pic ionomère dans la région $0.1 < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui est dû à la teneur en eau minime et au contraste insuffisant entre phase ionique et squelette polymère. En soustrayant le bruit de fond incohérent plat (Figure 71b), on met en évidence une variation de l'intensité diffusée en q^{-4} et donc la présence d'une interface nette et bien définie à l'échelle de $0.06 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

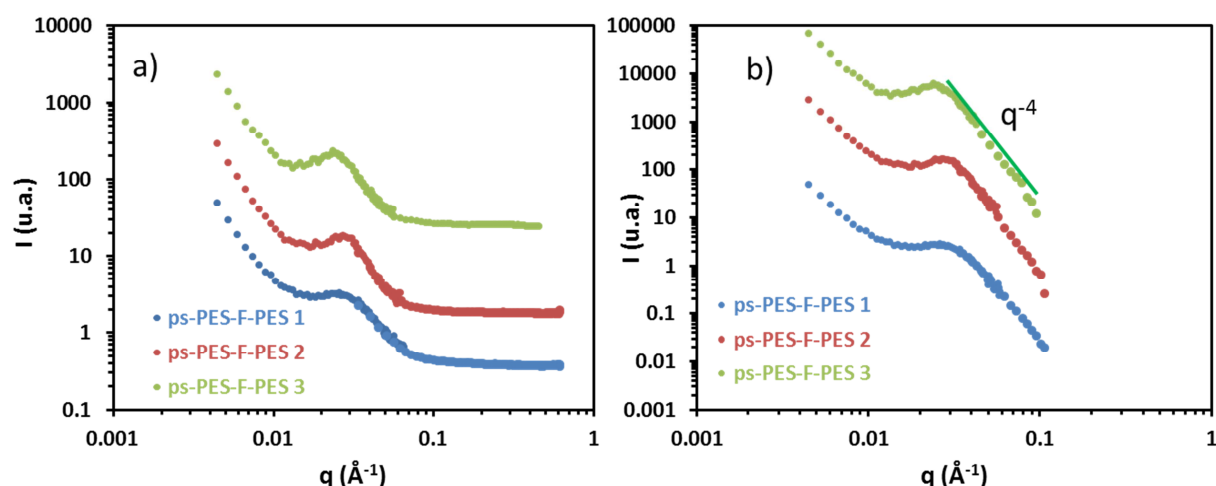


Figure 71 : Membranes des différents ionomères aromatiques équilibrées à l'ambiante (a) Spectres SANS bruts (b) Spectres SANS traités.

La présence marquée d'un pic matrice intense dans les membranes à très faible taux d'hydratation, ainsi que l'existence d'une interface nette, indiquent qu'il existe deux phases dans le matériau possédant des sections efficaces de diffusion des neutrons suffisamment distinctes pour produire un terme de contraste important. De plus, ces deux phases sont bien séparées. Rappelons que dans le Nafion sec, aucun pic matrice n'est observé. Dans nos ionomères, les unités répétitives des blocs hydrophobes (F-PES) et des blocs hydrophiles (ps-PES) contiennent un nombre différent d'atomes d'hydrogène : 8 pour l'unité répétitive des blocs F-PES, et 14 pour l'unité répétitive des blocs PES. Or, l'hydrogène est l'atome qui possède la section efficace de diffusion incohérente des neutrons la plus élevée ($\sigma \sim 80$ barns). Le ratio d'H entre les deux blocs (8/14) fournit donc un terme de contraste élevé entre blocs hydrophiles et blocs hydrophobes.

On peut déduire de ces résultats que, à l'état sec, les ionomères aromatiques étudiés sont des systèmes biphasiques : la première phase est constituée par les blocs hydrophobes F-PES et la seconde phase est constituée par les blocs hydrophiles ps-PES. L'interface entre ces deux phases est schématiquement représentée sur le dessin de la Figure 72.

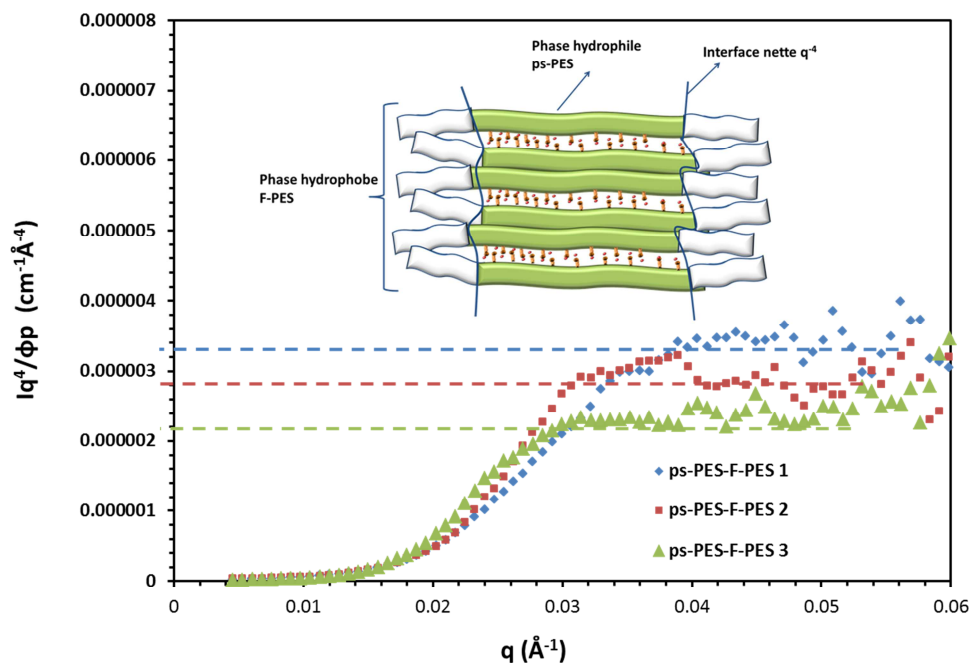


Figure 72: Représentation de Porod mettant en évidence l'existence d'une interface nette entre deux phases, et représentation schématique de la séparation entre la phase hydrophobe et la phase hydrophile du squelette polymère (ionomère ps-PES-F-PES 3).

La représentation de Porod (Figure 72) montre que la surface spécifique associée à l'interface hydrophobe/hydrophile du squelette polymère décroît lorsqu'on augmente la longueur du bloc hydrophile.

VII-3.3. Structure des membranes équilibrées dans l'eau

Nous avons mesuré les spectres SANS obtenus pour les membranes des trois ionomères aromatiques à blocs équilibrées dans l'eau à l'ambiante. Ces spectres sont comparés au spectre obtenu par SAXS d'une membrane de Nafion ayant un taux d'hydratation similaire (Figure 73).

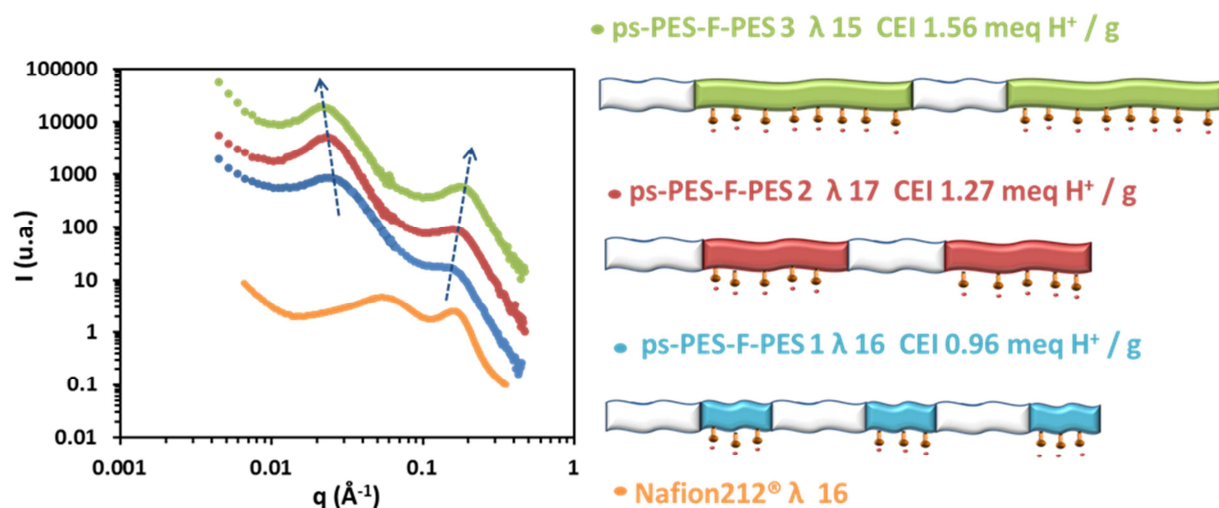


Figure 73 : Spectres SANS des ionomères aromatiques à bloc équilibrés dans l'eau ($15 < \lambda < 17$) et du Nafion 212® équilibré à même hydratation.

Tous les spectres SANS des ionomères aromatiques à blocs sont caractérisés par la présence de deux pics bien marqués, comme pour le Nafion. En particulier les spectres montrent que :

- Le premier pic est situé dans la même gamme de vecteur de diffusion que le pic ionomère du Nafion ($q \sim 0.2 \text{ Å}^{-1}$), comme nous l'avons déjà observé pour l'ionomère aromatique statistique ps-PES. Il était absent des spectres à l'état sec. Ce pic est donc associé à l'existence des domaines ioniques hydratés. Les distances de corrélations moyennes déterminées par la position de ce pic sont comprises entre 30 et 40 Å, selon le type d'ionomère aromatique.

- Le deuxième pic est situé à des valeurs de q comprises entre 0.02 et 0.03 Å⁻¹. Ce pic situé aux plus petites valeurs de q , présent dans les membranes sèches, sera appelé « pic matrice ». Les distances de corrélation moyennes déterminées par sa position sont comprises entre 250 et 400 Å selon le type d'ionomère aromatique.

Ces résultats expérimentaux indiquent que, à l'état hydraté, les ionomères aromatiques constituent probablement un système triphasique, tel que représenté de manière schématique sur la Figure 74 (en prenant l'exemple de l'ionomère ps-PES-F-PES 3) :

- 1) Une première séparation de phase se produit à l'échelle 25-40 nm entre les séquences F-PES et les séquences ps-PES. Cette séparation de phase est caractérisée par l'existence du pic matrice, comme observé dans les membranes sèches.
- 2) Une deuxième séparation de phase, à l'échelle nanométrique cette fois (2-8 nm), se produit entre les fonctions ioniques, acides perfluorosulfoniques, et le squelette aromatique PES.

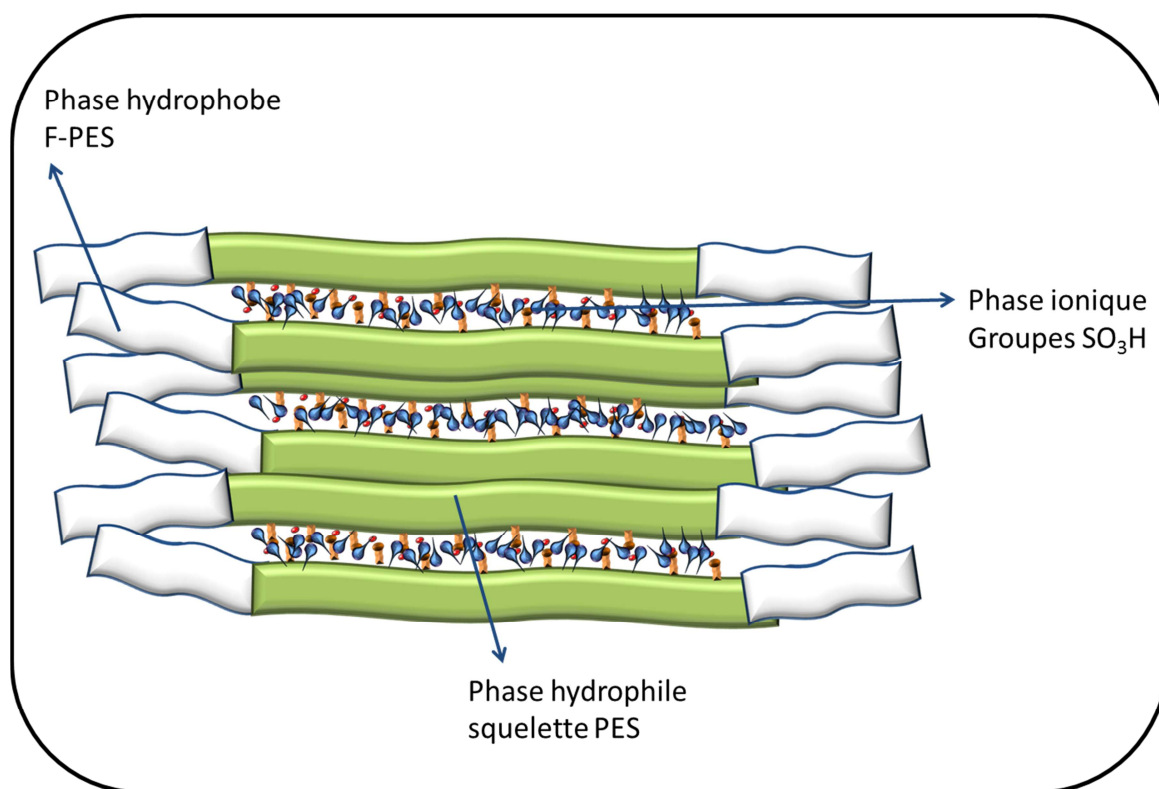


Figure 74 : Représentation schématique des trois phases identifiées dans les ionomères aromatiques de type ps-PES-F-PES : phase ionique (avec H_2O = molécule d'eau), phase hydrophobe (blanc) et hydrophile (vert) du squelette.

L'évolution de la position des pics caractéristiques en fonction de la CEI permet de confirmer et discuter plus en détail l'organisation triphasique de ces ionomères :

- **Le pic ionomère se déplace vers les grands q** avec l'augmentation de la longueur de la séquence hydrophile. La distance de corrélation moyenne entre les domaines ioniques diminue donc avec l'augmentation de la longueur de la séquence

hydrophile. Cette diminution pourrait être liée à la conformation de la chaîne PES porteuse des fonctions ioniques acides perfluorosulfoniques.

- En revanche, **le pic matrice se déplace vers les petits q** , ce qui indique l'augmentation de la distance de corrélation moyenne associée à ce pic. Les ionomères ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 2 sont caractérisés à cette échelle par des distances de séparation moyennes similaires, tandis que pour l'ionomère ps-PES-F-PES 3 cette distance de corrélation est accrue. Cet effet provient directement de la longueur importante de la séquence hydrophile pour le ionomère ps-PES-F-PES 3 par rapport aux autres ionomères.

Une représentation schématique possible de la variation de la morphologie en fonction de la CEI (et donc de la longueur du bloc hydrophile) est proposée sur la Figure 75. La rigidité du ionomère ps-PES-F-PES 3 impose une structuration localement semi-lamellaire, tandis qu'un bloc hydrophile beaucoup plus court (ionomère ps-PES-F-PES 1) autorise une organisation plus désordonnée de la phase hydrophile, ce qui se traduit par $d_{\text{ion}1} > d_{\text{ion}3}$. L'ionomère ps-PES-F-PES 2 présente probablement une situation intermédiaire. On peut noter que le pic ionomère s'élargit lorsque la taille du bloc hydrophile diminue, ce qui renforce l'hypothèse d'une plus grande polydispersité en taille des domaines ioniques dans la structure plus désordonnée de type 1 par rapport à l'empilement local lamellaire de type 2.

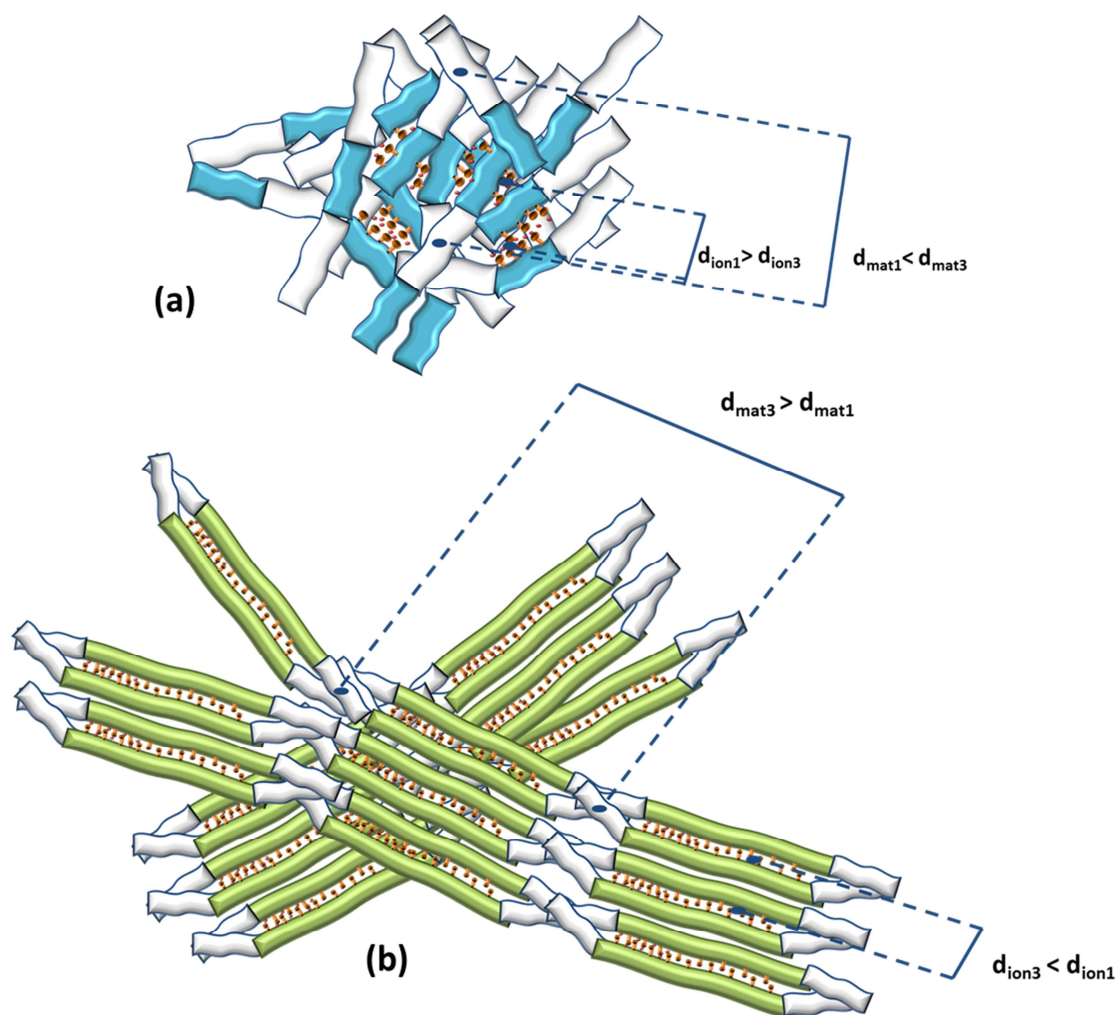


Figure 75 : Représentation schématique de l'organisation des différents ionomères aromatiques à blocs hydratés. (a) ps-PES-F-PES 1, (b) ps-PES-F-PES 3. Note : l'ionomère ps-PES-F-PES 2 non représenté, présente une morphologie intermédiaire. La corrélation de position entre les « nœuds » hydrophobes (blanc) génère le pic matrice, tandis que la corrélation de position entre les domaines ioniques génère le pic ionomère.

VII-3.4. Evolution de la structure avec le taux de gonflement

Afin d'étudier l'évolution de la morphologie en fonction du taux d'hydratation de la membrane, nous avons mesuré les spectres SANS des membranes gonflées dans l'eau à différents températures. Les spectres SANS correspondant sont tracés sur la Figure 76.

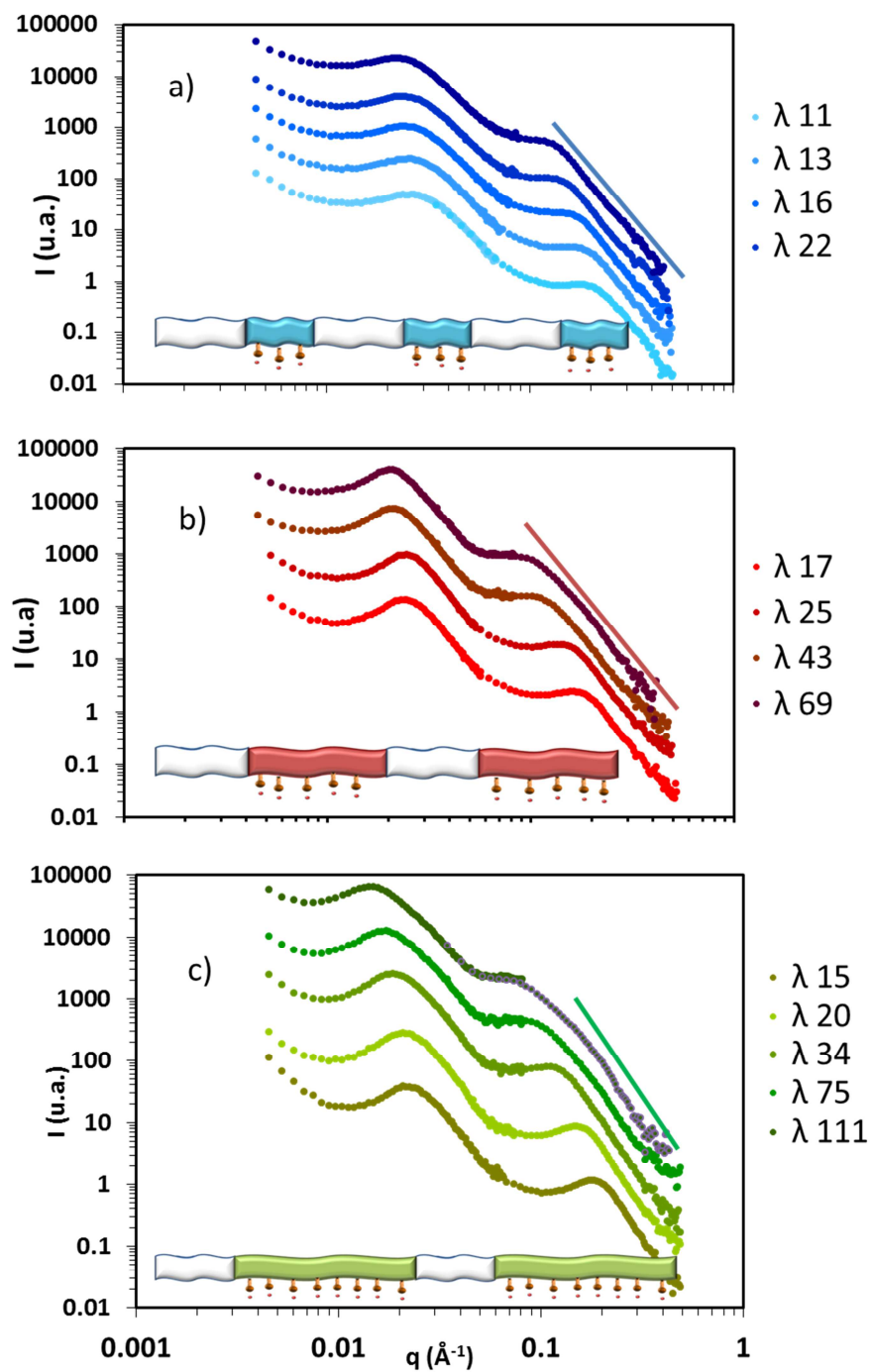


Figure 76 : Evolution des spectres SANS en fonction de l'hydratation (a) *ps-PES-F-PES 1* ; (b) *ps-PES-F-PES 2* ; (c) *ps-PES-F-PES 3*

Les spectres SANS obtenus pour les membranes à différents taux d'hydratation montrent que :

- 1) Tous les spectres de diffusion sont caractérisés par **la présence de deux pics**, qui sont tous les deux affectés par l'hydratation de la membrane de la même manière : ils se **déplacent vers les petits q quand λ augmente**, ce qui indique l'augmentation des deux distances de corrélation caractéristiques sondées ici, qu'on appellera d_{ion} et d_{mat} , et donc le gonflement de la structure à l'échelle nanométrique (pic ionomère) et suprananométrique (pic matrice).
- 2) A grands q ($0.02 < q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$), l'intensité diffusée $I(q)$ suit **une loi de Porod** en q^{-4} , ce qui indique une séparation de phase nette entre les domaines ioniques et le squelette polymère.

Une analyse plus quantitative de ces données peut être faite en extrayant l'évolution des positions des pics en fonction de λ . Nous présentons dans la suite l'analyse du pic ionomère puis du pic matrice.

VII-3.4.1. Lois de dilution : pic ionomère

□ *Distance de corrélation moyenne d_{ion}*

La distance de corrélation moyenne d_{ion} est représentée en fonction de λ sur les Figure 77a et b. On observe une évolution linéaire en λ , caractérisée par deux régimes, comme pour le Nafion.

- 1) Aux faibles taux d'hydratation ($\lambda < 30$), la variation de d_{ion} suit une pente proche de 1, qui correspond à la dilution de structures 1D de type « lamellaire ».
- 2) Aux plus forts taux d'hydratation, la pente de la droite est plus proche d'une valeur de 0.5, qui correspond à la dilution de structures 2D de type « cylindrique ».
- 3) La valeur de λ pour laquelle il y a une transition entre les deux régimes de dilution, λ_{seuil} , est difficile à extraire précisément à cause du faible nombre de points expérimentaux et de la barre d'erreur liée à chaque point. Pour les ionomères aromatiques on mesure ici $25 < \lambda_{seuil} < 35$, ce qu'est comparable au λ_{seuil} du Nafion, égal à 30.

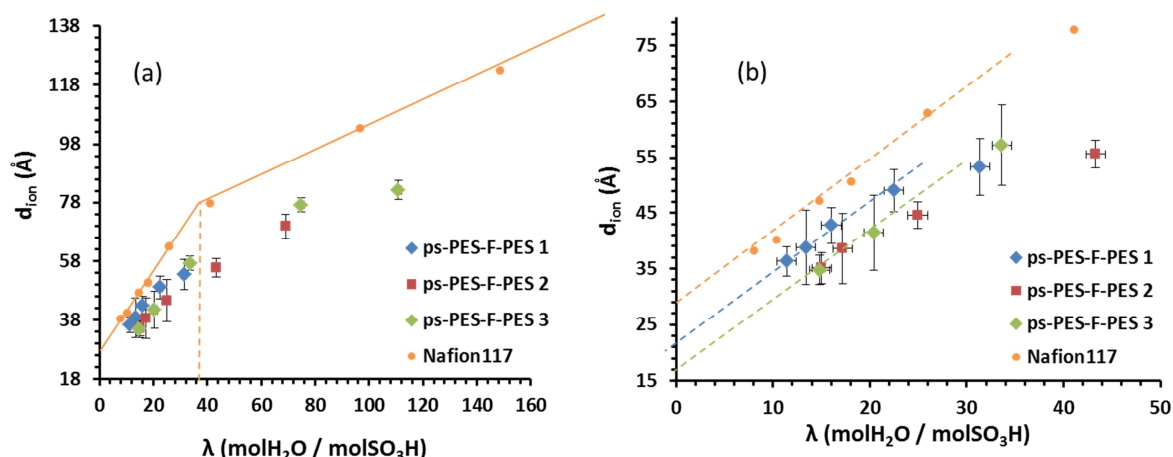


Figure 77 : a) Evolution des distances de corrélation moyennes des trois ionomères aromatiques et du Nafion en fonction de λ ; b) grossissement (les pointillés sont des guides pour les yeux).

Par extrapolation à $\lambda=0$, il est possible d'obtenir la valeur de d_0 qui représente la distance de corrélation moyenne entre les objets polymères en absence d'eau (*i.e.* la taille moyenne des agrégats constitués par les blocs ps-PES, (Figure 77 b). Les valeurs de d_0 obtenues pour les ionomères aromatiques et pour le Nafion sont reportées dans le Tableau 37. Pour le ionomère ps-PES-F-PES 1, d_0 est légèrement plus grand que dans le cas des deux autres ionomères aromatiques (20 Å contre 17 Å). Cette différence provient de la morphologie locale plus désordonnée de l'ionomère ps-PES-F-PES 1 à cause de la longueur réduite de la séquence hydrophile/hydrophobe. On peut supposer en effet que les chaînes longues s'empilent plus facilement que les chaînes plus courtes, avec lesquelles on aura une désorganisation liée à la présence des blocs hydrophobes rigides. Cette désorganisation est donc liée au ratio de longueur blocs hydrophobes / blocs hydrophiles > 1 dans l'ionomère ps-PES-F-PES 1 (Figure 78a et b).

ionomère	d_0 (Å)
ps-PES-F-PES 1	20
ps-PES-F-PES 2	17
ps-PES-F-PES 3	17
Nafion	27

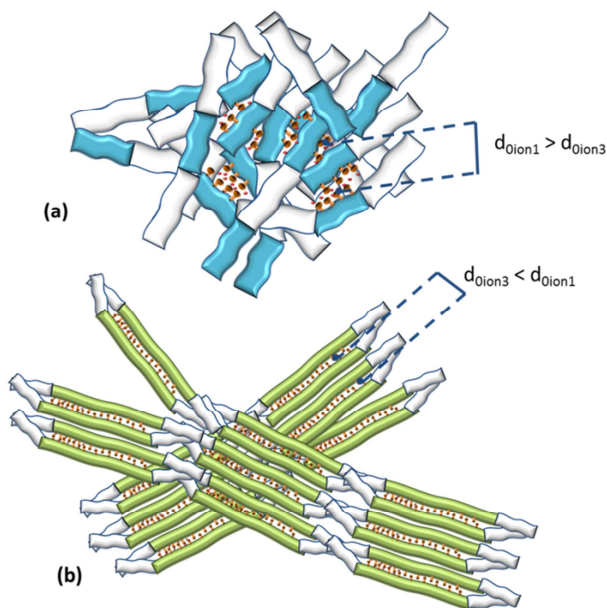


Tableau 37 : (gauche) d_0 pour les ionomères aromatiques et pour le Nafion

Figure 78 : (droite) Représentation schématique de la corrélation entre les domaines ioniques (a) ionomère ps-PES-F-PES 1, (b) ionomère ps-PES-F-PES 3.

□ Taille des domaines ioniques $(d-d_0)_{ion}$:

La valeur de $(d_{ion}-d_0)$ représente l'expansion des domaines ioniques due à la présence de l'eau. L'évolution de $(d_{ion}-d_0)$ en fonction de λ pour les ionomères aromatiques à blocs et pour le Nafion est représentée sur la Figure 79a et b.

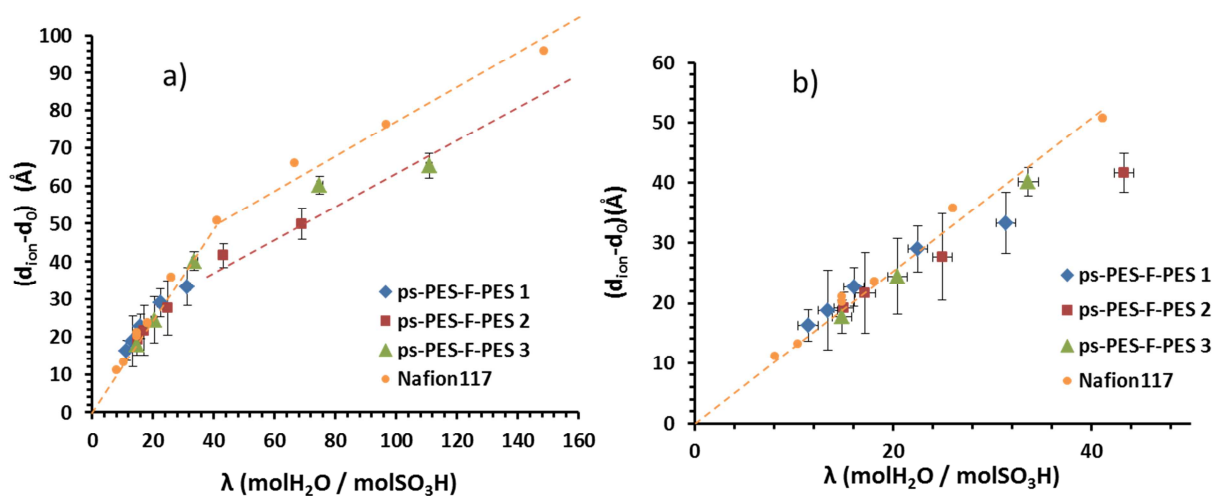


Figure 79: (a) $(d_{ion}-d_0)$ pic ionomère pour les copolymères aromatiques à bloc; (b) grossissement

On observe une expansion des domaines ioniques pour les ionomères aromatiques à blocs très similaire à celle des domaines ioniques du Nafion, au moins jusqu'à une valeur de λ égale à 30, donc dans la région de dilution des structures lamellaires. Le gonflement de la structure à $\lambda < 30$ est ainsi probablement piloté par la nature de la fonction perfluorosulfonique (interactions eau-fonctions ioniques), qui est la même dans le Nafion et nos copolymères.

Ce résultat pourrait apparaître en contradiction avec la plus forte rigidité du squelette aromatique par rapport à la chaîne en PTFE du Nafion. Toutefois, l'effet de la rigidité pourrait être compensé par la plus forte densité de fonctions ioniques dans la séquence hydrophile des ionomères aromatiques. En effet, le gonflement de la membrane est dû à la pression osmotique exercée par l'eau du fait de la présence des fonctions ioniques sur la chaîne polymère. Cette pression est directement proportionnelle au nombre de fonctions ioniques du polymère dans sa séquence hydrophile

A partir de $\lambda \sim 30$, en revanche, le gonflement dans les ionomères à blocs est réduit par rapport à une structure de type Nafion. On observe une nette déviation par rapport au Nafion : le gonflement devient limité, probablement à cause de la rigidité du polymère et de la structuration hydrophile/hydrophobe du squelette.

VII-3.4.2. Lois de dilution : pic « matrice »

Le pic caractéristique situé à petits q (pic matrice) pourrait être associé, comme nous l'avons vu, à l'alternance des séquences hydrophobes partiellement fluorées des ionomères aromatiques. La distance de corrélation moyenne associée, d_{mat} , varie entre 250 et 430 Å, selon le type d'ionomère et selon le taux de gonflement de la membrane. L'évolution de d_{mat} en fonction de λ est représentée sur la Figure 80.

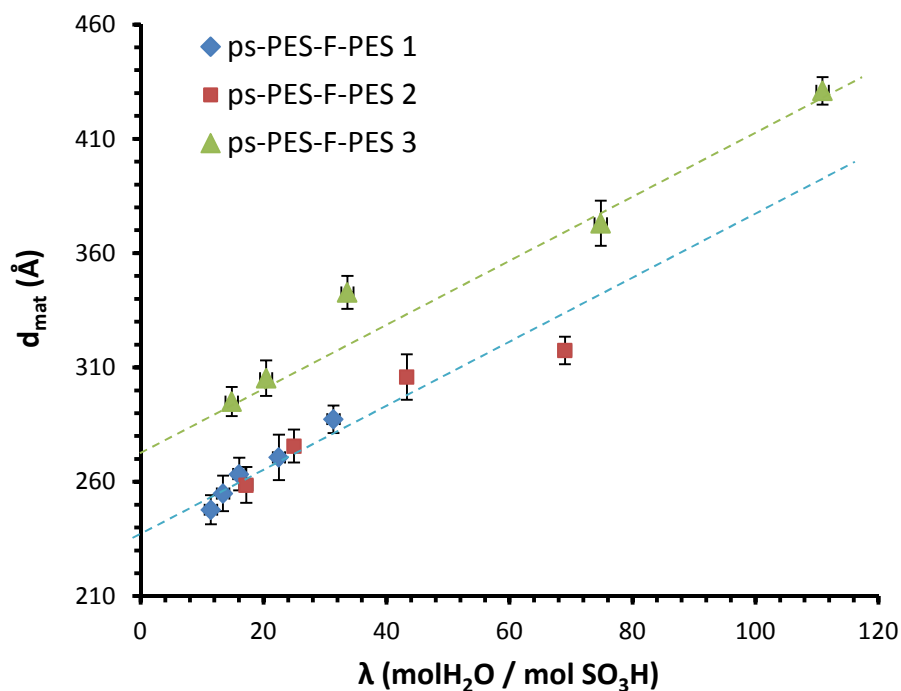


Figure 80 : Evolution de la distance de corrélation d_{mat} en fonction de λ pour les trois ionomères étudiés.

La distance de corrélation à grande échelle d_{mat} , obtenue à partir de la position du pic matrice, varie linéairement avec λ sur la gamme d'hydratation considérée, avec une pente proche de 0.5. Ce type de dépendance est typique de la dilution d'agrégats de forme allongée. Pour l'ionomère ps-PES-F-PES 3, on obtient des valeurs comprises entre 270 et 420 Å, et entre 240 et 320 Å pour les ionomères ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 2. Ces valeurs sont faibles par rapport à la longueur théorique des chaînes polymères étendues (Tableau 38), ce qui pourrait indiquer une conformation plutôt gaussienne des chaînes dans les membranes. Les blocs hydrophobes pourraient s'organiser localement sous forme d'agrégats de type « pelotes » allongées.

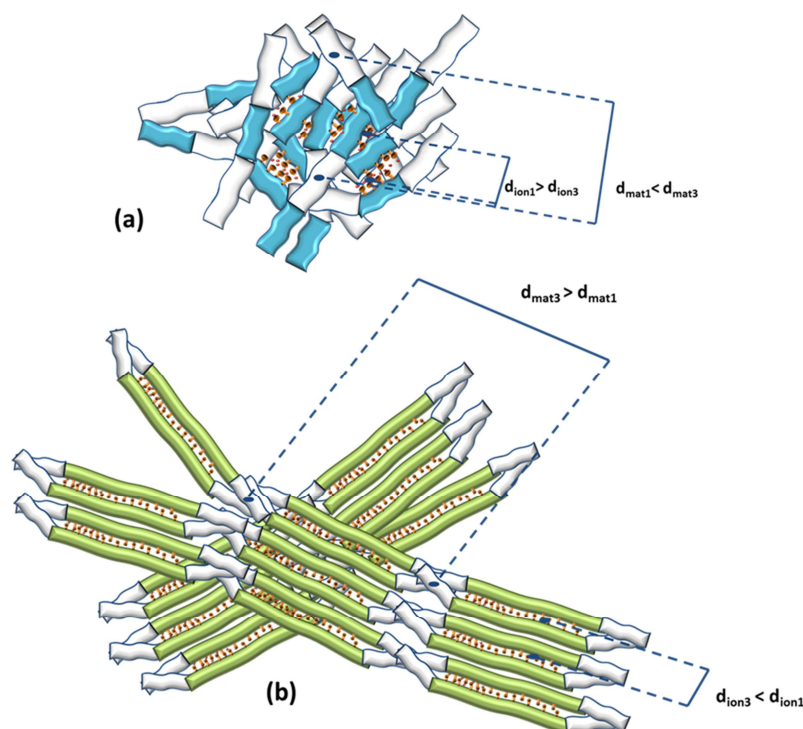


Figure 81 : Représentation morphologique des ionomères aromatiques à blocs. (a) *ps-PES-F-PES 1*, (b) *ps-PES-F-PES 3*

Pour l'ionomère *ps-PES-F-PES 3*, la distance caractéristique d_{mat} est plus élevée d'environ 30 Å par rapport aux deux autres membranes, sur toute la gamme d'hydratation. Ce résultat est compatible avec une description du pic matrice en termes de corrélations entre les blocs hydrophobes de la chaîne (Figure 81). Le ratio taille hydrophile/hydrophobe est en effet nettement plus important pour le polymère *ps-PES-F-PES 3* : ~ 2 , tandis que pour les ionomères *ps-PES-F-PES 2* et *ps-PES-F-PES 1* on a respectivement 1.34 et 0.7. On devrait toutefois s'attendre à un comportement de l'ionomère *ps-PES-F-PES 2* intermédiaire à ceux du ionomère *ps-PES-F-PES 1* et *ps-PES-F-PES 3*, or les lois de dilution obtenues pour les ionomères 2 et 3 sont très similaires. On peut proposer plusieurs explications :

- Effet de conformation des chaînes PES ou des chaînes F-PES. Dans les membranes des ionomères *ps-PES-F-PES 1* et *ps-PES-F-PES 2*, les blocs hydrophiles et hydrophobes étant d'une taille comparable, l'effet de moyenne dû à d'éventuels repliements des chaînes (diminution des longueurs de persistance) sera plus accentué que dans l'ionomère *ps-PES-F-PES 3* où la longueur importante du bloc hydrophile assure une distance de corrélation d_{mat} plus élevée et moins sensible à la conformation locale des chaînes.

- Effet de la polydispersité. La polydispersité des ionomères obtenus par réaction de polycondensation est très élevée (>2). La taille des blocs hydrophobe/hydrophile peut donc varier de manière importante par rapport aux valeurs théoriques, ce qui peut réduire les différences structurales entre les membranes des ionomères ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 2, à cause du faible écart réel des tailles des blocs hydrophobes/hydrophiles.
- Par extrapolation de d_{mat} à la valeur limite $\lambda = 0$, il est possible d'extraire la quantité d_{0mat} , comme il a été fait pour le pic ionomère. d_{0mat} pourrait correspondre à la distance minimale de séparation entre les objets diffusants à l'échelle 20-40 nm. Les valeurs de d_{0mat} déterminées pour les trois ionomères aromatiques sont présentées dans le Tableau 38. On obtient une valeur de d_{0mat} plus élevée dans l'ionomère ps-PES-F-PES 3 (270 contre 235 Å), ce qui est cohérent avec le ratio des longueurs des blocs.

Copolymères à blocs	Longueur ps-PES (Å)	Longueur F-PES (Å)	Rapport longueur PES / F-PES	d_{0mat}
2500-5000 ps-PES-F-PES1	131	193	0.68	235
5000-5000 ps-PES-F-PES 2	262	193	1.36	235
7500-5000 ps-PES-F-PES 3	393	193	2.03	270

Tableau 38 : Tailles des séquences hydrophiles et hydrophobes des ionomères aromatiques, rapport blocs hydrophobes/hydrophiles et valeurs de d_{mat} correspondantes.

On peut alors représenter la variation de $(d_{mat}-d_{0mat})$ en fonction de λ , grandeur qui correspond dans notre description à une loi de dilution associée aux agrégats hydrophobes (Figure 82).

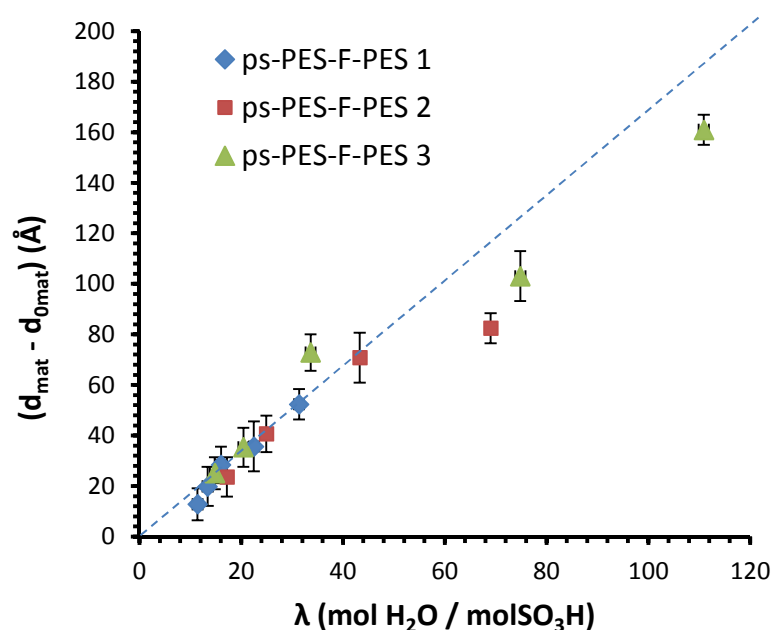


Figure 82 : $(d_{matr}-d_{0matr})$ pour les trois ionomères aromatiques

On obtient une loi très similaire pour les trois membranes dans la gamme d'hydratation explorée, $\lambda < 40$. Comme la densité des fonctions ioniques sur chaque bloc hydrophile ps-PES est la même, on peut supposer en effet que le gonflement est piloté par l'adsorption d'eau dans les canaux ioniques et l'écartement relatif entre les « nœuds » hydrophobes sera indépendant de la longueur du bloc hydrophile (Figure 83). De plus, il est important de noter que le gonflement à cette échelle est similaire que le gonflement de la phase ionique observé à travers les variations de position du pic ionomère.

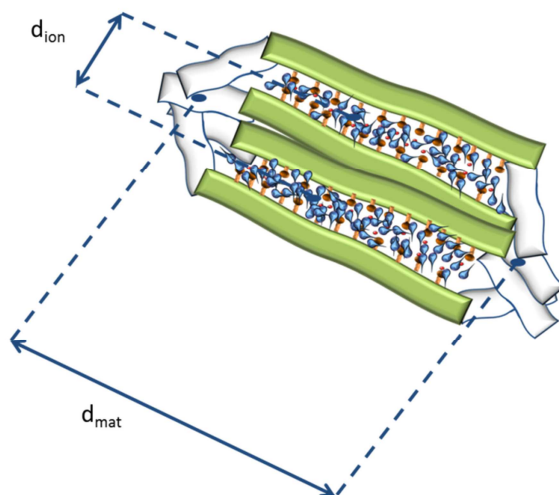


Figure 83 : Représentation schématique du gonflement de la membrane du ionomère ps-PES-F-PES 3 (cet exemple est valide pour tous les ionomères ps-PES-F-PES)

Ceci est compatible avec la représentation schématique de l'organisation locale que nous avons proposée (Figure 81). En effet, à cause de la rigidité des chaînes, de l'empilement local des blocs hydrophiles en structure semi-lamellaire et de l'existence de « nœuds » hydrophobes, le gonflement sera plus important dans la phase ionique (écartement des blocs hydrophiles) par rapport à un gonflement latéral des chaînes écartant les nœuds hydrophobes.

VII-3.5. Analyse de la surface de Porod

Les représentations de Porod des données SANS obtenues sur les trois ionomères aromatiques en fonction de l'hydratation sont tracées sur la Figure 84.

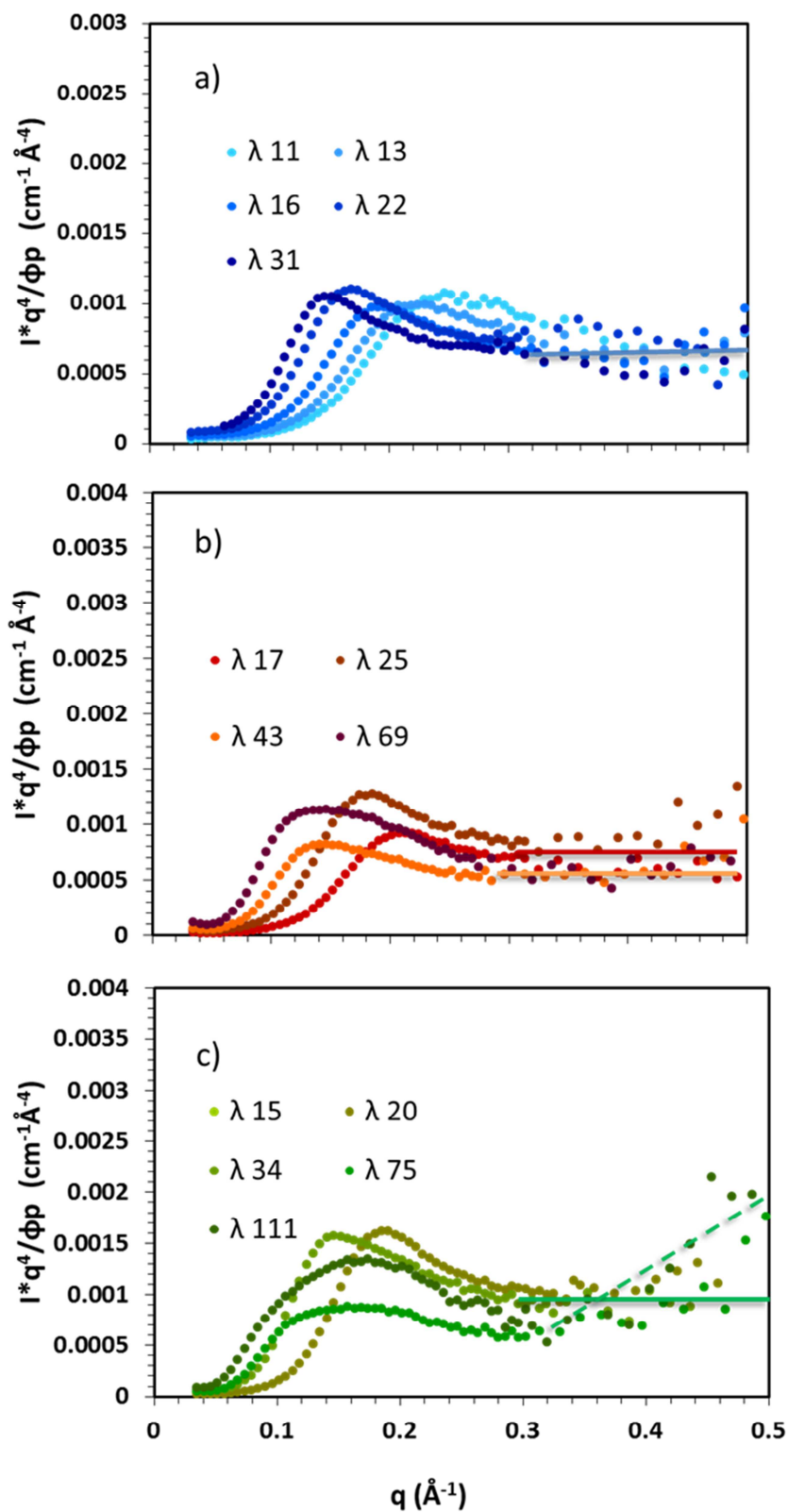


Figure 84 : Représentation de Porod pour les ionomères *ps-PES-F-PES 1* (a), *ps-PES-F-PES 2* (b), *ps-PES-F-PES 3* (c)

À grandes valeurs de q , l'intensité diffusée $I(q)$ suit une loi de Porod en q^{-4} (Cf Figure 76). La présence d'une interface nette à l'échelle nanométrique est observable pour les trois ionomères à bloc : il s'agit probablement de l'interface entre l'eau et les fonctions acides perfluorosulfoniques des blocs hydrophiles.

Pour les ionomères ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 2, on obtient un plateau à grands q sur toute la plage d'hydratation sondée, ce qui prouve l'existence d'une interface abrupte à l'échelle considérée entre deux phases (phase ionique et blocs hydrophiles). Pour le ionomère ps-PES-F-PES 3, la loi de Porod est observée jusqu'à une valeur de λ égale à environ 40. Au-delà, on obtient une déviation significative à la loi de Porod, indiquant la disparition progressive de l'interface nette au fur et à mesure de l'hydratation. Il est possible qu'aux forts taux de gonflement de l'ionomère ps-PES-F-PES 3, l'interface entre les fonctions acides perfluorosulfoniques et le squelette aromatique des blocs hydrophiles soit moins marquée à cause de la solubilisation dans l'eau du bloc hydrophile. Un comportement similaire a déjà été mis en évidence pour l'ionomère ps-PES, dans lequel la loi de Porod n'est obtenue qu'aux faibles λ .

Notons qu'on ne peut pas remonter ici aux valeurs quantitatives des surfaces spécifiques à partir de la valeur asymptotique de Iq^4/ϕ_p , puisque les termes de contraste et la valeur de la surface de polymère par groupe ionique ne sont pas connus.

VII-4. Effet du solvant sur la nanostructuration de la membrane

Afin de vérifier l'influence du solvant sur la nanostructuration de la membrane, nous avons analysé par SANS les membranes des ionomères aromatiques élaborées à partir d'une solution dans le DMAc. Les spectres obtenus sont comparés avec les spectres des membranes mise en œuvre à partir d'une solution dans le DMSO.

□ **Comparaison DMSO/DMAc.**

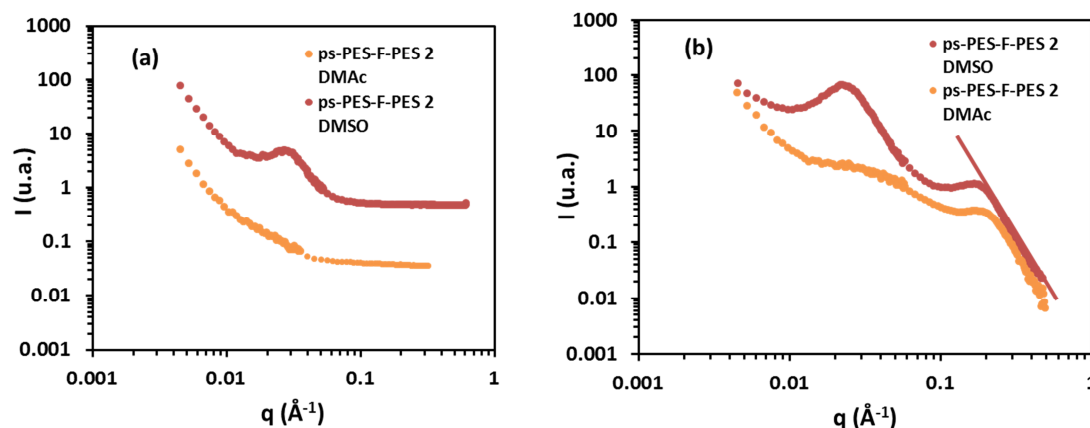


Figure 85 : a) Comparaison entre les spectres SANS des membranes coulées en DMSO et en DMAc équilibrées à l'ambiante ; b) comparaison entre les spectres SANS des membranes coulées dans le DMSO et dans le DMAc équilibrées dans l'eau

La Figure 85 représente les spectres de la membrane ps-PES-F-PES 2 élaborée à partir d'une solution dans le DMSO et dans le DMAc, équilibrée à l'ambiante (a, spectres bruts) et dans l'eau (b, spectres traités). On constate que la forme et la position du pic ionomère (membranes équilibrées dans l'eau) ne sont pas très influencées par les solvants, ce qui a déjà été observé pour l'ionomère statistique. Par contre, l'effet du solvant sur le pic matrice est très significatif. On observe un pic « matrice » plus intense et étroit pour la membrane élaborée dans le DMSO, que pour la membrane élaborée dans le DMAc. Le même résultat est obtenu pour les membranes des ionomères ps-PES-F-PES 1 et ps-PES-F-PES 3. Les membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMSO sont donc nettement mieux structurées à l'échelle 20-40 nm. Cet effet est également marqué à très faible taux d'hydratation (membranes équilibrées à l'ambiante). Pour les membranes mise en œuvre à partir d'une solution en DMAc, on n'observe quasiment aucun pic matrice (Figure 85 a et b). Ces observations sont cohérentes avec la nature des solvants employés et les interactions solvant-polymère (cf sous-chapitre *Etudes sur les conditions de mise en œuvre*). La nanostructuration d'une membrane d'un copolymère à blocs élaborée par coulée-évaporation dépend essentiellement de deux facteurs :

- Le paramètre d'interaction entre les blocs (χ) qui exprime la différence d'enthalpie entre les blocs
- Le paramètre d'interaction entre les différents blocs et le solvant utilisé pour élaborer la membrane (χ_{1-2}).

Or nous avons vu que le DMSO est un bon solvant de la phase hydrophile (bloc F-PES) mais mauvais solvant de la phase hydrophobe, tandis que le DMAc est un bon solvant des deux phases. Le DMSO favorise ainsi la ségrégation de la phase hydrophobe (précipitation) pendant le processus d'évaporation du solvant. En conséquence, la séparation entre phase hydrophobe et phase hydrophile est meilleure pour les membranes élaborées à partir d'une solution de DMSO, ce qui confirme l'hypothèse d'une structuration à l'échelle 20-40 nm due à l'organisation ségrégée des blocs de la chaîne, se traduisant par l'existence du pic de corrélation observé dans la zone $q \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ (pic matrice). De plus, nous avons observé par DMA, l'existence d'une nette séparation entre les blocs dans le cas des membranes élaborées dans le DMSO, et une séparation moins marquée pour celles élaborées dans le (DMAc) (Figure 53, sous chapitre IV-2.2.).

□ Effet de la longueur du bloc hydrophile.

L'effet de la longueur du bloc hydrophile est analysé en comparant les spectres SANS des membranes ionomères ps-PES-F-PES élaborées dans le DMAc et équilibrées dans l'eau à 20°C (Figure 86). Les hydratations obtenues sont respectivement de $\lambda=7, 9$ et 15.

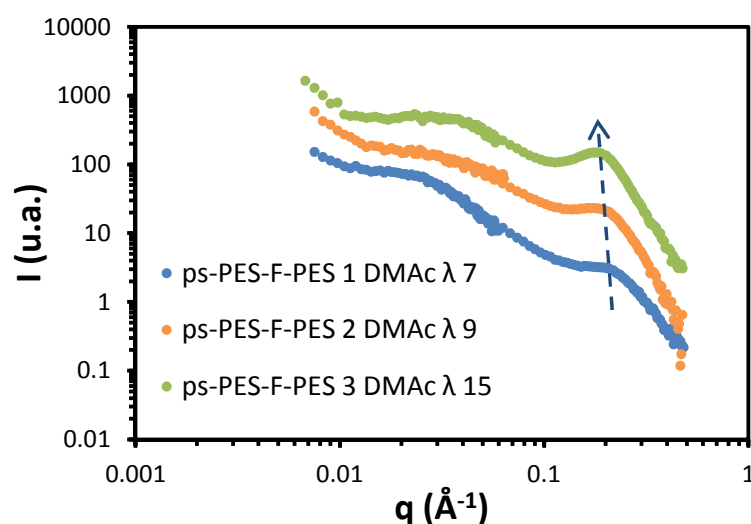


Figure 86 : Spectres SANS des membranes des ionomères ps-PES-F-PES 1-2-3 élaborées en DMAc, équilibrées à $\lambda=7, 9$ et 15 respectivement.

On observe que :

- 1) Les spectres des trois ionomères aromatiques sont comparables, en termes d'intensités relatives des pics ionomères et matrice.
- 2) Le pic ionomère se déplace vers les petits q lorsque la taille des blocs hydrophiles augmente. Toutefois, l'hydratation des membranes est différente, et le déplacement est dû essentiellement au gonflement des membranes.
- 3) Le pic matrice est très large. Il est difficile de déterminer une distance de corrélation moyenne,

□ *Effet de l'hydratation.*

Afin de caractériser l'effet de l'hydratation sur la morphologie des membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMAc, des membranes du ps-PES-F-PES 2 ont été gonflées pendant 24 heures dans l'eau à différentes températures (Figure 87). Les fractions volumiques et valeurs de λ correspondantes aux gonflements à différentes températures sont reportées dans le Tableau 39:

T (°C) de conditionnement dans l'eau	ϕ_p	λ (molH ₂ O / molSO ₃ H)
20	0.71	9
40	0.68	19
60	0.61	28
80	0.54	37
100	0.39	46

Tableau 39 : Membranes coulées en DMAc : température de gonflement, fractions volumiques et λ correspondants.

La Figure 87 montre les spectres SANS mesurés sur ces membranes. On observe un déplacement continu du pic ionomère vers les petits angles lorsque l'hydratation augmente, ce qui traduit le gonflement nanométrique de la phase ionique. De plus, l'augmentation de la teneur en eau, affecte également le pic matrice qui se déplace vers les petits angles, ce comportement est similaire à celui observé dans les membranes élaborées dans le DMSO.

Aucune modification notable de la forme élargie de ce pic n'est visible, ce qui signifie que la ségrégation des blocs hydrophile/hydrophobe reste peu marquée.

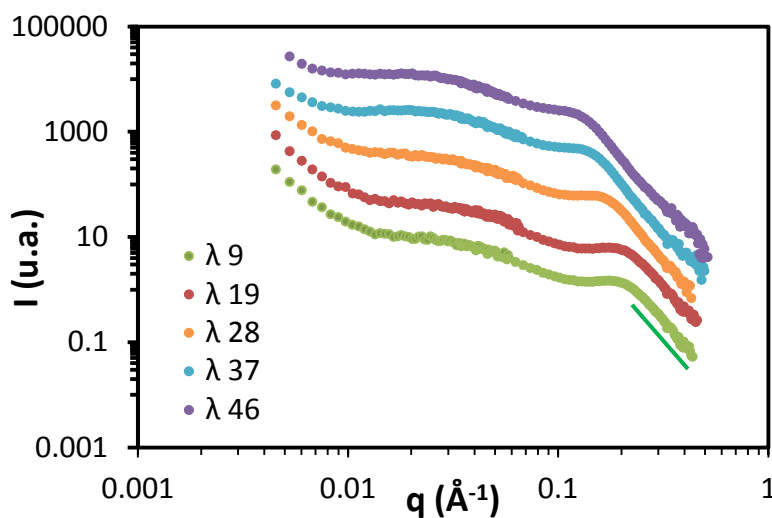


Figure 87 : Spectres SANS des membranes du ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborées dans le DMAc à différents taux d'hydratation.

On peut extraire la distance de corrélation moyenne entre les domaines ioniques à partir de la position du pic ionomère, et la comparer avec celle obtenue pour les membranes élaborées dans le DMSO (Figure 88).

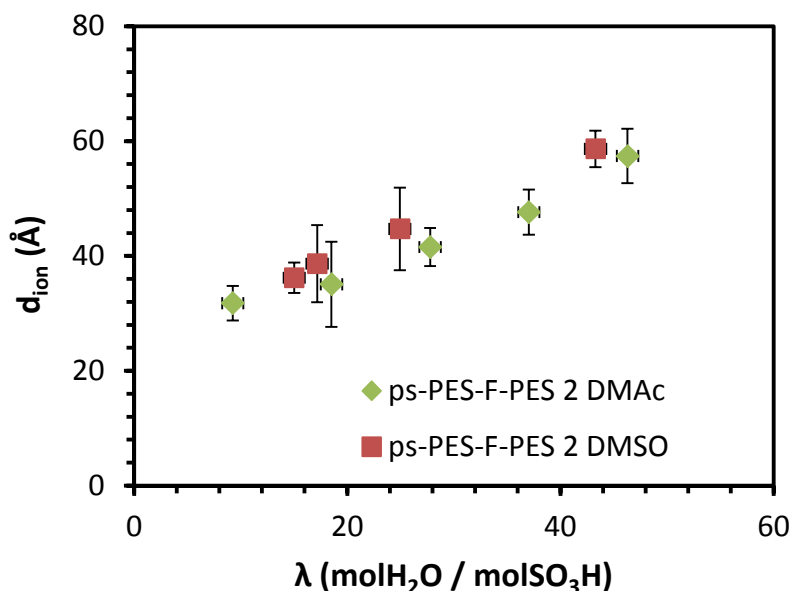


Figure 88 : Evolution de la distance de corrélation moyenne d_{ion} en fonction de λ pour la membrane du ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborée dans le DMSO et dans le DMAc.

Les valeurs de la distance de séparation moyenne d_{ion} sont légèrement plus faibles pour les membranes élaborées dans le DMAc. La loi de gonflement des domaines ioniques est toutefois sensiblement la même, quel que soit le solvant utilisé pour la mise en forme des membranes. L'aggrégation des fonctions ioniques latérales est un phénomène indépendant de la nature du squelette et donc insensible au choix du solvant.

□ *Analyse de la surface de Porod pour les membranes ionomères coulées dans le DMAc*

La représentation de Porod des spectres SANS des membranes de l'ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborées partir d'une solution dans le DMAc à différents taux d'hydratation est tracée sur la Figure 89. On observe clairement l'existence d'une interface abrupte entre les domaines ioniques et le squelette PES quelle que soit l'hydratation, tout comme dans le cas du DMSO.

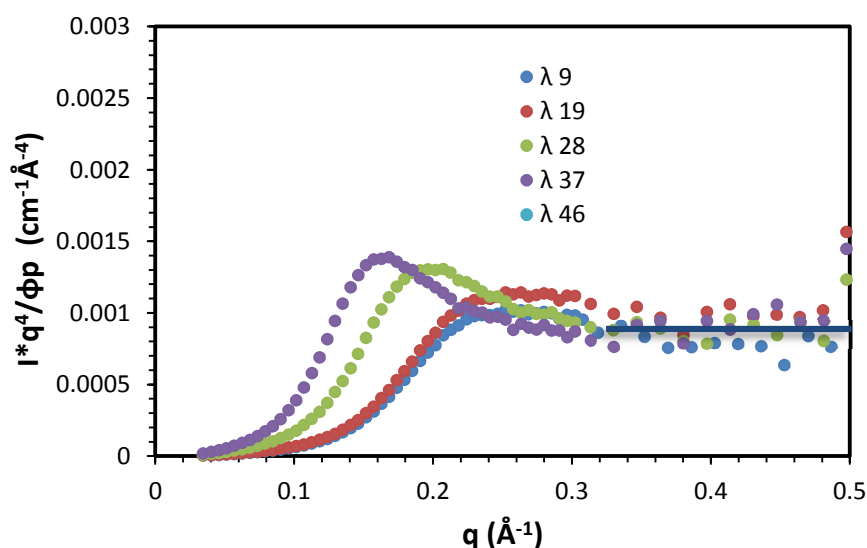


Figure 89 : Représentation de Porod des spectres SANS des membranes de l'ionomère ps-PES-F-PES 2 coulées dans le DMAc

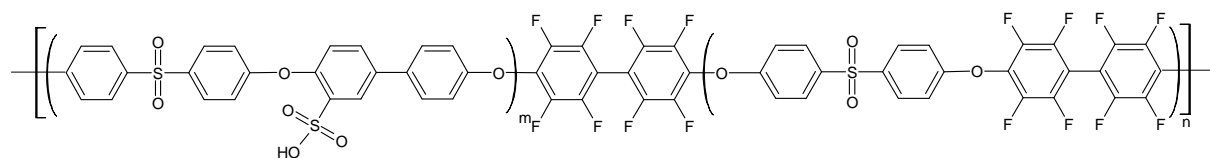
L'effet du solvant peut être caractérisé en effectuant le rapport des intensités SANS à grands q pour les membranes élaborées DMSO / membranes élaborées DMAc. En effet, la membrane étant la même, on peut avec ce rapport s'affranchir des termes inconnus de contraste et de volume de polymère par groupe ionique et obtenir le ratio des surfaces spécifiques :

$$\frac{\left(\frac{Iq^4}{\varphi p}\right)_{DMAc}}{\left(\frac{Iq^4}{\varphi p}\right)_{DMSO}} = \frac{\sigma_{DMAc}}{\sigma_{DMSO}}$$

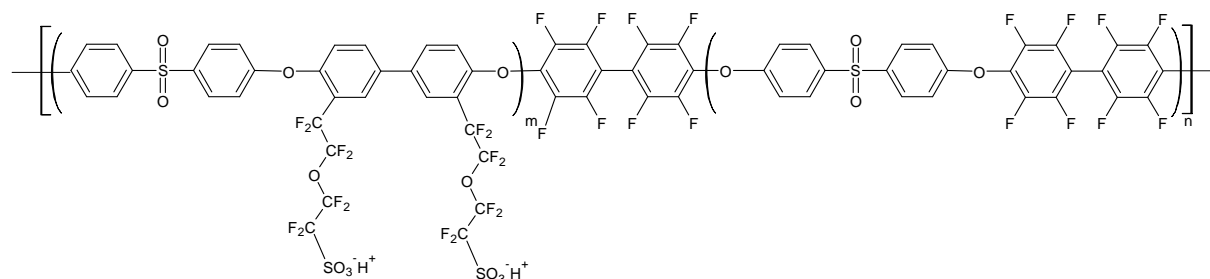
On trouve une valeur de 1.3 qui correspond donc à une augmentation de 30% de la surface spécifique eau-polymère pour les membranes élaborées dans le DMAc par rapport au DMSO. Ce résultat peut indiquer l'existence de domaines ioniques plus isolés pour les membranes élaborées dans le DMAc, et d'une connectivité réduite de la phase hydrophile menant à une percolation moins efficace. Ceci est compatible avec l'effet plus structurant du DMSO à l'échelle de la séparation des blocs.

VII-5. Influence de la structure chimique sur la nanostructuration de la membrane

Afin de vérifier l'influence de la chaîne perfluorée sur la nanostructuration de la membrane, nous avons analysé par SANS une membrane de l'ionomère as-PES-F-PES et les spectres obtenus ont été comparés avec ceux de la membrane de l'ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborée dans le même solvant (DMAc). La structure chimique des membranes analysées est rappelée sur la Figure 90a et b et dans le Tableau 40.



(a)



(b)

Figure 90 : a) Structure du ionomère as-PES-F-PES ; b) Structure du ionomère ps-PES-F-PES 2

Ionomère	Taille des blocs (Mn-g/mol) Hydrophiles / hydrophobes	CEI (meqH ⁺ / g)
as-PES-F-PES	5000-5000	1.04
ps-PES-F-PES 2	5000-5000	1.27

Tableau 40 : CEI et taille des blocs des ionomères as-PES-F-PES et ps-PES-F-PES 2.

Les spectres SANS obtenus pour les membranes de ces deux ionomères équilibrées dans l'eau à 20°C sont montrés et comparés sur la Figure 91a, b.

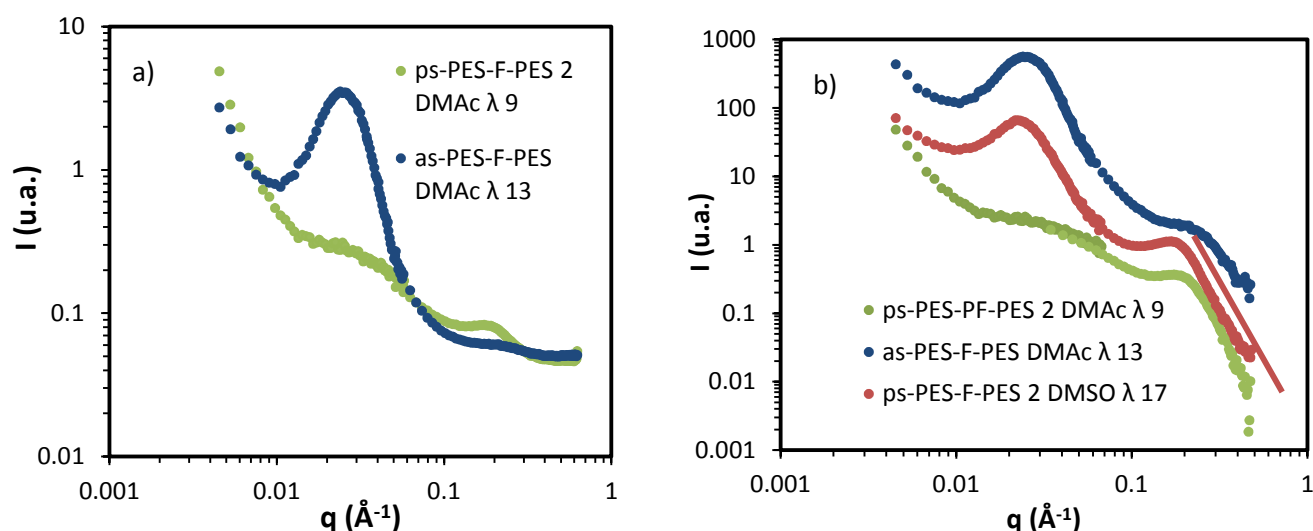


Figure 91 : a) Spectres SANS bruts des membranes des ionomères ps-PES-F-PES 2 et as-PES-F-PES élaborées à partir d'une solution dans le DMAc ; b) Spectres SANS traités des membranes des ionomères ps-PES-F-PES 2 élaborées à partir d'une solution dans le DMAc et dans le DMSO et de l'ionomère as-PES-F-PES dans le DMAc.

La Figure 91a montre les spectres bruts des membranes avec et sans chaînes pendantes pour une hydratation de $\lambda=9$ et 13 respectivement. La membrane de l'ionomère as-PES-F-PES présente un spectre SANS composé d'un pic caractéristique intense aux petits q , alors que la membrane de l'ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborée dans le même solvant ne présente qu'une bosse de corrélation très large à cette échelle. Les deux membranes possèdent un pic ionomère dans la même gamme de q .

La Figure 91b représente les mêmes spectres soustraits du bruit de fond incohérent (et décalés arbitrairement en intensité), comparés à la membrane du ionomère ps-PES-F-PES 2 élaborée dans le DMSO. Deux effets sont marquants dans la comparaison des résultats obtenus pour les trois membranes :

- 1) la structuration des blocs hydrophobe/hydrophile est de même qualité dans la membrane sans chaîne pendante (ionomère as-PES-F-PES) et dans la membrane avec chaîne pendante (ionomère ps-PES-F-PES) élaborée dans le DMSO (pics matrice similaires).
- 2) Le pic ionomère est moins intense et nettement plus large dans la membrane de l'ionomère sans chaîne pendante que pour les deux autres membranes avec chaînes pendantes. La séparation de phase entre les zones ioniques et les blocs hydrophiles est donc bien moins marquée lorsque les groupements sulfoniques sont directement attachés au squelette polymère. On remarque aussi qu'on n'obtient pas de loi de Porod à grands q .

L'évolution de la morphologie de la membrane de l'ionomère as-PES-F-PES a été évaluée en fonction du taux d'hydratation de la membrane. Une de ces membranes a été équilibrée à l'ambiante et les autres ont été équilibrées pendant vingt-quatre heures dans l'eau à différentes températures (Tableau 41)

T (°C) de conditionnement dans l'eau	λ (mol H ₂ O/ mol SO ₃ H)	ϕ_p
30	13	0.74
40	14	0.72
60	15	0.71
80	18	0.67

Tableau 41 : Valeurs de λ et ϕ_p pour les membranes de l'ionomère as-PES-F-PES.

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères

Les spectres obtenus pour les différentes membranes sont tracés sur la Figure 92. Note : une seule gamme angulaire a pu être mesurée sur ces échantillons, et il n'est pas possible de voir entièrement le pic matrice.

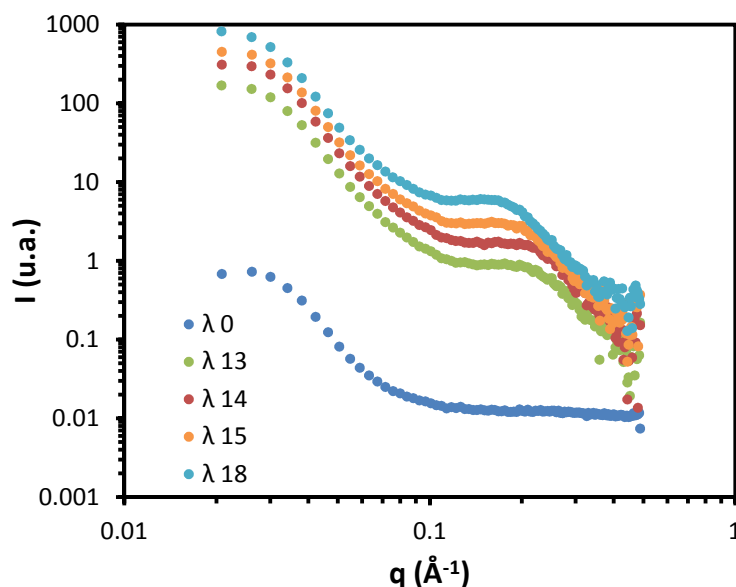


Figure 92 : Spectres SANS du ionomère as-PES-F-PES à différents taux d'hydratation.

La membrane équilibrée à l'air ne présente pas de pic ionomère du fait du contraste insuffisant (trop faible teneur en eau). En revanche, les autres membranes sont caractérisées par un pic qui se déplace aux petits angles lorsque l'hydratation augmente. On a donc un gonflement de la phase ionique à l'échelle nanométrique. Le pic caractéristique de la nanoséparation de phase reste très large par rapport aux ionomères portant des chaînes pendantes espaçant les groupes sulfoniques du squelette.

Ces résultats sont partiels et il faudrait compléter les mesures sur toute la gamme de q , et étudier également la structuration de la membrane as-PES-F-PES dans le DMSO. Toutefois, on peut tirer deux conclusions importantes :

- On obtient une excellente structuration des blocs dans la membrane as-PES-F-PES préparée dans le DMAc, bien que le DMAc soit un bon solvant pour les deux blocs.
- Il faut donc considérer un paramètre supplémentaire : la différence enthalpique entre les blocs. Dans le cas du notre ionomère sans chaîne pendante, probablement

elle est tellement élevée que le solvant joue un rôle moindre. La structure serait donc ici pilotée par les interactions bloc-bloc.

- Dans les ionomères à chaînes pendantes, en revanche, le rôle du solvant est prépondérant pour moduler la compatibilité des blocs hydrophobe/hydrophile. La ségrégation de phase doit alors être forcée par le solvant.
- L'introduction des chaînes pendantes améliore nettement la nanoséparation de phase entre les domaines ioniques et les blocs hydrophiles porteurs des fonctions sulfoniques. Espacer les charges du squelette a donc un effet bénéfique sur l'organisation du polymère.

VII-6. Bilan et conclusions

Les points les plus remarquables de cette étude morphologique peuvent être ainsi résumés :

- Les spectres SANS des membranes élaborées en DMSO des ps-PES-F-PES sont caractérisés par la présence de deux pics caractéristiques, comme pour le Nafion. Le premier pic est situé dans une gamme de vecteur de diffusion comprise entre 0.1 et 0.3 Å⁻¹, la même gamme du pic ionomère du Nafion. Ce pic est donc associé à la formation des domaines ioniques contenant les groupes SO₃H, comme pour le Nafion. L'évolution de la distance de corrélation moyenne (d_{ion}) associée à ce pic en fonction de λ , est toujours plus petite pour les ionomères aromatiques par rapport au Nafion. Le deuxième pic (pic matrice) est situé à des valeurs de q compris entre 0.02 et 0.03 Å⁻¹. Selon le modèle morphologique que nous avons proposé ce pic est corrélé avec les blocs hydrophobes des ionomères aromatiques.
- Les membranes des ionomères ps-PES-F-PES élaborées à partir d'une solution dans le DMSO sont probablement des systèmes tri-phasiques au moins aux faibles taux de gonflement. Une phase est constituée par les blocs hydrophobes F-PES, une deuxième phase est constituée par les squelettes aromatiques de type PES, et une troisième phase est constituée par les domaines ioniques.
- L'analyse des spectres des membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMAc, présentent une structuration à forte échelle beaucoup plus faible par rapport aux membranes élaborées en DMSO. En fait pour les premières le pic matrice est beaucoup plus large.

- L'analyse des spectres SANS des membranes du ionomère as-PES-F-PES nous a permis de mettre en évidence l'effet de la fonction ionique sur la nano-structuration des membranes. Si la fonction ionique est de type acide arylsulfonique, le pic ionomère est très large et très peu intense. Par contre si la fonction ionique est de type acide perfluorosulfonique, le pic ionomère est moins large, ce qui indique une meilleure structuration de la phase ionique pour les membranes des ionomères porteurs de la fonction perfluorée.
- L'existence d'une interface abrupte entre les domaines ioniques et le squelette PES a été mise en évidence pour les ionomères ps-PES-F-PES jusqu'à une $\lambda > 40$.

VIII- Propriété de transport : Conductivité protonique et coefficient de diffusion de l'eau

La conductivité protonique d'une membrane polymère PEMFC dépend de la concentration et de la mobilité des protons (équation 14) :

$$\sigma = \sum_{i=0}^r F Z_i C_i \mu_i \quad (14)$$

ou Z_i est la charge de l'ion i (1 pour le proton), C_i est la concentration ionique (moles/cm³), μ_i est la mobilité des protons et F est la constante de Faraday.

La concentration et la mobilité des ions dépendent de plusieurs caractéristiques des membranes, comme la CEI, le taux d'hydratation, la constante d'acidité de la fonction ionique et la morphologie.

Les fonctions acides caractérisées par une forte constante d'acidité, permettent d'avoir des protons dissociés pour un faible taux d'hydratation. Le rôle de l'eau dans la membrane est complexe, elle solvate et dissocie les ions (SO_3^- , H^+) mais transporte également les protons. La prise d'eau de la membrane doit être optimisée. La conductivité augmente avec le taux d'hydratation, toutefois une quantité d'eau trop élevée induit une dilution trop importante des fonctions acides et conduit donc à une diminution de la conductivité. La migration des protons dans la membrane est un phénomène extrêmement compliqué. Elle dépend à la fois

de la microstructure du polymère, de la distribution de l'eau et des charges et de leurs interactions.

Selon la littérature, trois mécanismes principaux sont proposés pour décrire le transport protonique dans les deux régions distinctes du Nafion^{175, 176, 177}. La région « bulk », partie où l'eau a un comportement d'eau liquide sans interaction annexe. Dans cette zone, le transport du proton est rapide^{175, 176, 177, 178, 179, 180} via deux mécanismes appelés Grotthuss ou diffusion structurelle et Véhiculaire représentés schématiquement Figure 93 .

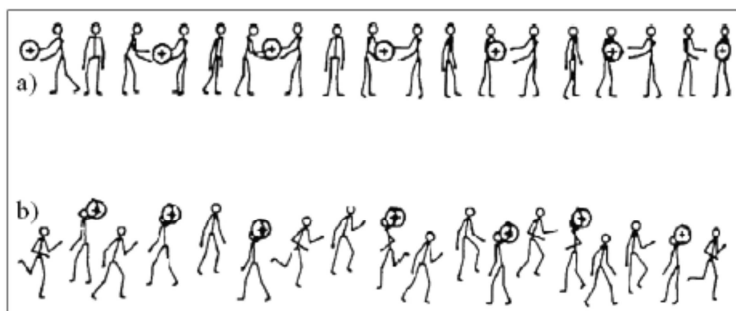


Figure 93 (a) Mécanisme de Grotthuss (b) Mécanisme véhiculaire¹⁸¹

Mécanisme Véhiculaire, par lequel le proton se déplace en étant lié à une molécule d'eau sous forme d'ion hydronium, H_3O^+ . Ce mécanisme est à l'origine du phénomène d'électroosmose par lequel les molécules d'eau sont transportées par le flux de protons.

Mécanisme de Grotthuss, responsable de la conductivité élevée à fort taux d'hydratation. Dans ce mécanisme, les protons passent d'une molécule d'eau à l'autre par réarrangement des liaisons hydrogène. Dans certains cas (souvent dans l'eau pure), ce mécanisme est aussi appelé diffusion structurelle, du fait de la translation des liaisons hydrogène basée sur les ions Zundel (H_5O^{+}_2) ou Eigen (H_9O^{+}_4)¹⁸⁰. Le mécanisme de diffusion structurelle n'induit pas de mouvement des molécules d'eau dans le matériau.

¹⁷⁵ C.A. Edmondson, P.E. Stallworth, M.E. Chapman, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, S.H. Chung, and S.G., *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 419–423

¹⁷⁶ S. Mafe, J.A. Manzanares, and P. Ramirez., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 376–383

¹⁷⁷ S. J. Paddison and R. Paul. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 1158–1163

¹⁷⁸ J.Ennari, M. Elomaa and F. Sundholm, *Polymer*, **1999**, 40, 5035-5041

¹⁷⁹ A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, E. Spohr and M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637-4678

¹⁸⁰ K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4637–4678

¹⁸¹ K.D.Kreuer, Cambridge University Press, Cambridge **1992**

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères

Dans la région dite de « surface » où les molécules d'eau se trouvent près du squelette hydrophobe du polymère, le transport des protons est fortement ralenti par rapport au transport dans la zone « bulk », à cause des interactions proton/ sites sulfoniques portés par le squelette. Le transport des protons dans cette zone est gouverné par le mécanisme dit de diffusion surfacique. Néanmoins, ce mécanisme n'a jamais été prouvé par l'expérience et son existence pose toujours question^{182,183,184}.

Dans la première partie de ce sous chapitre, nous présentons l'évolution des conductivités avec la température, pour une HR (humidité relative) de 95%. Les conductivités des trois ionomères ps-PES-F-PES sont présentées et comparées à celles de l'as-PES-F-PES, de l'ionomères statistique, ps-PES et du Nafion 117®. L'effet du solvant d'élaboration des membranes est également discuté.

Dans la deuxième partie, les conductivités des membranes gonflées dans l'eau, dans les mêmes conditions que celles analysées en SANS, ont été déterminées à 25°C. L'objectif de cette partie est d'appréhender si la morphologie proposée suite à l'étude SANS est cohérente avec l'évolution de la conductivité protoniques des membranes gonflées. Afin de mieux comprendre le transport ionique dans ces membranes, quelques analyses préliminaires et complémentaires à la conductivité ont été réalisées, la détermination des coefficients de diffusion par la RMN à gradient de champ pulsé et l'étude sur l'état de l'eau, menée par la DSC (eau libre, faiblement ou fortement liée), dans les membranes.

La conductivité protonique (σ) d'une membrane polymère est déterminée en utilisant l'équation 15 :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} \quad (15)$$

ou R est la résistance de la membrane, e et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de la membrane en contact avec l'électrode.

¹⁸² M.A. Hickner, *J. Polym. Sci. PartB : Polym. Phys.* **2012**,50, 9-20

¹⁸³ K.D.Kreuer, M. Shuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier, *J. Power Sources*, **2008**, 178, 499-509

¹⁸⁴ K.D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics*, **1981**, 3-4, 353-358

La résistance (R) est déterminée par spectroscopie d'impédance : la membrane étant placée entre deux électrodes bloquantes. Les électrodes peuvent être disposées de part et d'autre de la membrane ou d'un même côté de la membrane. Dans le dispositif que nous avons construit, (dont la description est présentée dans la partie conditions opératoires), les électrodes sont placées de part et d'autre de la membrane. La résistance de la membrane ainsi mesurée est plus proche à celle de la membrane dans la pile à combustible

VIII-1. Etude des conductivités en fonction de la température

Dans cette étude, la conductivité protonique des membranes polymères a été déterminée à un HR de 95% et dans un intervalle de température de 20°C à 90°C.

Les valeurs de conductivité des membranes, obtenues à partir des copolymères à blocs (ps-PES-F-PES) ou du copolymère statistique (ps-PES), élaborées à partir d'une solution dans le DMSO sont comparées à celles du Nafion 117® et de l'as-PES-F-PES dans Figure 94. La membrane as-PES-F-PES a été élaborée dans le DMAc mais sa morphologie mise en évidence par SANS est proche de celles des membranes ps-PES-F-PES élaborées dans le DMSO.

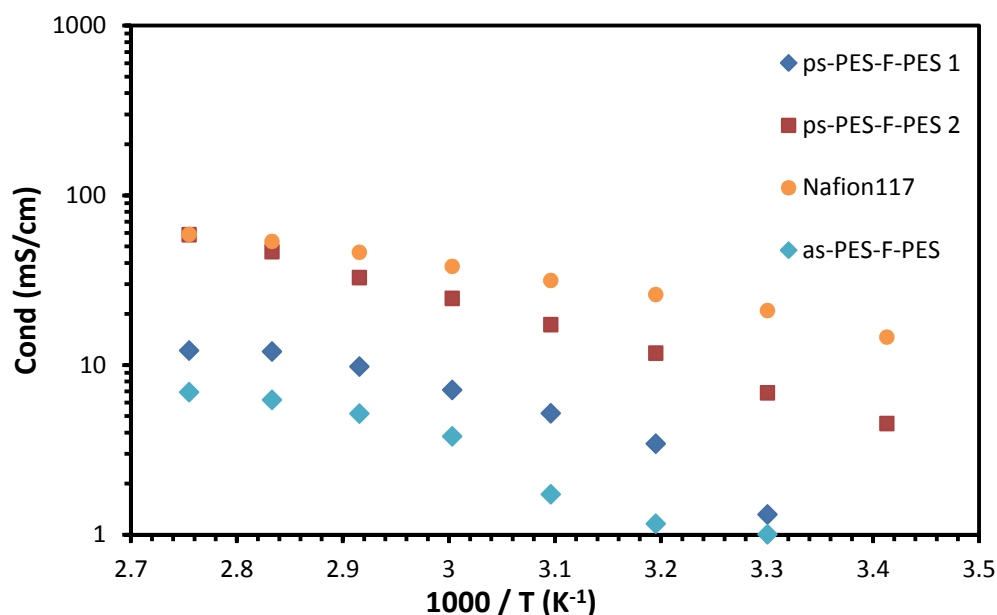


Figure 94 : Conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les membranes ps-PES-F-PES élaborées dans le DMSO, comparaison avec le Nafion 117® et la membrane as-PES-F-PES

De l'analyse de cette figure résultent plusieurs observations :

a) Ionomères *ps-PES-F-PES* et *Nafion117®*

L'ionomère *ps-PES-F-PES* 1 présente la conductivité la plus faible des trois ionomères à blocs *ps-PES-F-PES*, sur toute la plage de température. La conductivité protonique des ionomères *ps-PES-F-PES* augmente, à toute température, avec la CEI. De ce fait les meilleures conductivités sont obtenues pour le *ps-PES-F-PES* 3. Si on compare les conductivités des ionomères aromatiques à celle du Nafion deux faits marquants sont à relever.

Le *ps-PES-F-PES* 2 de CEI ($\text{meq.H}^+/\text{dm}^3$) voisine à celle du Nafion, présent une conductivité plus faible jusqu'à 70°C même si son taux d'hydratation est sans doute plus élevé (C.f. Chapitre 3 partie VI-2.2.). Les conductivités du *ps-PES-F-PES* 3 de CEI plus élevée sont supérieures à celles du Nafion notamment à partir de 40°C.

L'augmentation de la conductivité avec la température est plus importante pour les ionomères aromatiques que pour le Nafion. L'élévation de la température augmente l'agitation moléculaire, favorisant le transport protonique et la dissociation de la fonction ionique mais également le taux d'hydratation des membranes, donc la percolation des domaines ioniques. L'étude du gonflement dans l'eau a montré une hydratation plus importante des ionomères *ps-PES-F-PES* 2 et 3 comparativement au Nafion, l'écart d'hydratation augmente fortement avec la température. Même si l'hydratation des membranes à 95% de HR est sans doute inférieure à celle dans l'eau, les évolutions doivent être sensiblement identiques.

Il semble donc que l'obtention des conductivités équivalentes ou supérieures à celles du Nafion, nécessite une hydratation plus importante des structures *ps-PES-F-PES*, en comparant au Nafion, pour assurer la percolation ionique et une bonne mobilité des protons. Ce comportement est compatible avec la rigidité des squelettes polymères et avec les longueurs des blocs hydrophiles (maximum 7500 g/mol) des copolymères étudiées dans ce travail^{185,186,187}

¹⁸⁵ A.Roy, H.S. Lee, J.E. McGrath, *Polymer*, **2008**, 49, 5037-5044

¹⁸⁶ A.Roy, M.A. Hickner, X.Yu, Y. Li, T.E. Glass, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **2006**, 44, 2226-2239

¹⁸⁷ A.Roy, X. Yu, S. Dunn, J.E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **2009**, 327, 118-124

b) Ionomères ps-PES et ps-PES-F-PES

Les ionomères à blocs ps-PES-F-PES 2 et l'ionomère statistique, ps-PES de CEI voisines, montrent des conductivités similaires dans tout l'intervalle de température exploré. Par ailleurs dans la partie VI-2.2. de ce chapitre traitant le gonflement dans l'eau, nous avons montré que le ps-PES absorbe une quantité plus importante d'eau que le ps-PES-F-PES 2, les conductivités similaires obtenues, malgré une structure statistique doit s'expliquer par un λ plus élevé pour le ps-PES.

c) as-PES-F-PES et ps-PES-F-PES

Les fonctions sulfoniques ont été greffées sur une chaîne PES-F-PES 2 mais, du fait de la difficulté de greffer plus d'une fonction ionique par unité structurale, la CEI est de $1.48 \text{ meq.H}^+/\text{dm}^3$ donc proche de celle du PES-F-PES 1 ($1.54 \text{ meq. H}^+/\text{dm}^3$). La structure morphologique de cet ionomère à l'échelle nanométrique, étudiée par SANS semble être comparable à la membrane ps-PES-F-PES 2 mise en œuvre dans le DMSO (CEI $2.04 \text{ meq. H}^+/\text{dm}^3$) (Figure 91b). Cependant, la membrane as-PES-F-PES présente une conductivité protonique beaucoup plus faible que l'ionomère ps-PES-F-PES 2. Si on compare les ionomères de CEI similaire, ps-PES-F-PES 1 et as-PES-F-PES, la conductivité est plus faible pour ce dernier et ceci malgré un λ similaire. (cf. gonflement dans l'eau présenté dans la partie conditions opératoire VIII-8.). En conséquence, la séparation des phases moins bien marquée lorsque les groupements sulfoniques sont directement attachés au squelette polymère (cf. partie VII-5. Figure 91b), la plus faible acidité des fonctions arylsulfonique par rapport aux celles perfluorosulfoniques (respectivement $\text{pK}_a \sim -2$ et ~ -6) et l'absence d'un espaceur, favorisant la mobilité ionique, doivent être responsables de ces plus faibles conductivités.

L'influence du solvant

L'impact des solvants d'élaboration sur l'évolution des conductivités avec la température est présenté sur la Figure 95.

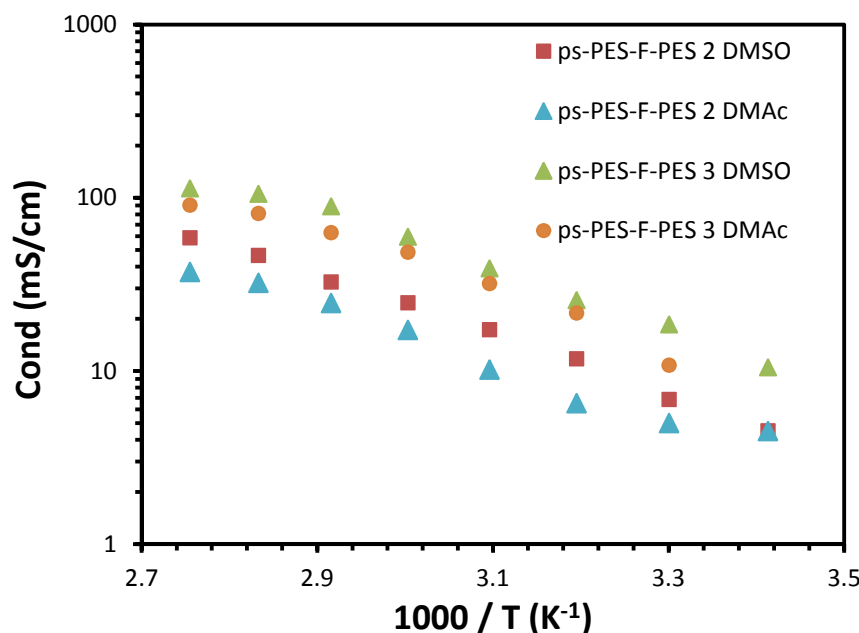


Figure 95 : Conductivité en fonction de la température pour les membranes ionomères ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3 élaborées dans les deux solvants, DMSO et DMAc.

Pour une même température, la conductivité d'une membrane ionomère élaborée dans le DMSO est plus élevée d'un facteur compris entre 1.3 et 1.8 (Figure 95). Cette différence peut s'expliquer d'une part par une plus forte prise d'eau des membranes obtenues dans le DMSO (c.f. partie VI-2.3. Figure 62) et d'autre part par une tortuosité des canaux ioniques plus importantes pour les membranes obtenues dans le DMAc, confirmant nos hypothèses des sous chapitres traitant de la DMA (c.f. partie IV-2.2. Figure 53) et du SANS (c.f. partie VII-4. Figure 85).

VIII-2. Propriétés de transport protonique des membranes gonflées dans l'eau

Les conductivités en fonction de λ des membranes élaborées dans le DMSO et gonflées dans les mêmes conditions que celles étudiées en SANS (récapitulée dans le Tableau 42) sont présentées sur la Figure 96. Ces membranes ont été immergées dans l'eau à différentes températures pendant 24 h et ensuite refroidies à l'ambiante. Les membranes sorties de l'eau ont été directement placées entre les électrodes. Nous avons montré, pour les membranes préparées pour les mesures SANS, que la perte d'eau lors de leur manipulation est de maximum 2% (voir partie conditions opératoires). Cependant pour les mesures de

conductivité, un séchage de la surface peut augmenter significativement la résistance de la membrane. Pour éviter au maximum ce phénomène, l'excès d'eau présent en surface a été enlevé en s'assurant de ne pas assécher complètement la surface. Les mesures ont été répétées au moins 3 fois, une barre d'erreur de 20% a été déterminée.

Ionomère : ps-PES-F-PES 1		Ionomère : ps-PES-F-PES 2		
T (°C)	λ (DMSO)	T (°C)	λ (DMSO)	λ (DMAc)
30	12	30	16	12
40	13	40	18	13
50	14	50	21	15
60	15	60	25	17
70	18	70	33	21
80	22	80	43	27

(a)

Ionomère : ps-PES-F-PES 3			Ionomère : ps-PES	
T (°C)	λ (DMSO)	λ (DMAc)	T (°C)	λ (DMSO)
30	16	17	30	22
40	20	20	40	24
50	23	23	50	28
60	32	32	60	35
70	49	49	70	60
80	71	72	80	182

(b)

Tableau 42(a) et (b) : Valeurs de λ des différents ionomères aromatiques gonflés dans l'eau

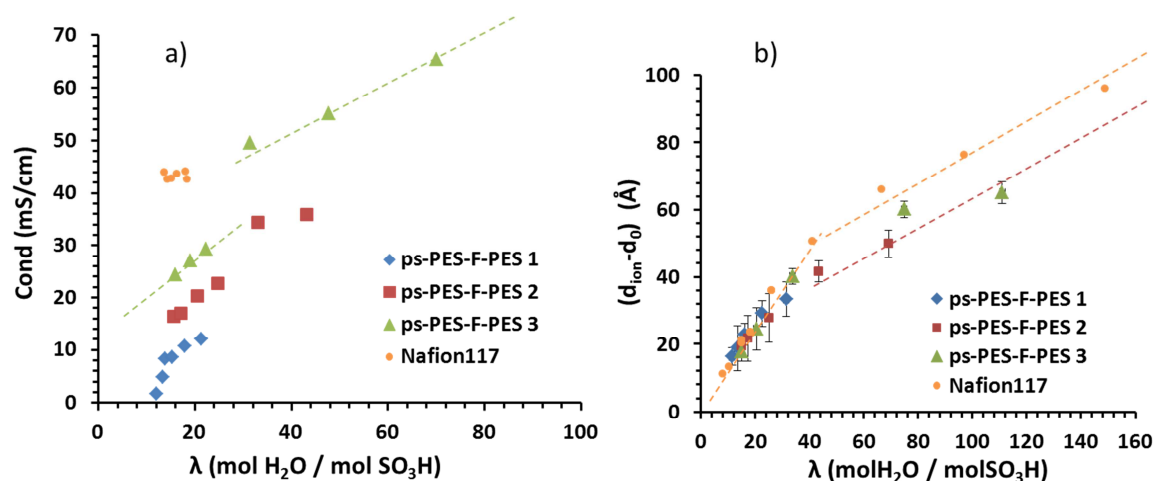


Figure 96 : a) Conductivités à 25°C et b) $(d_{ion}-d_{0ion})$ sur des membranes gonflées préalablement dans l'eau à différentes températures.

L'analyse de la Figure 96 indique que :

Pour un même λ :

- La conductivité du Nafion, malgré une CEI plus faible que celle du ps-PES-F-PES 3 et très voisine de celle du ps-PES-F-PES 2, est la plus élevée.
- La conductivité des ionomères ps-PES-F-PES, augmente avec la CEI.
- Les conductivités de la membrane statistique ps-PES pour $\lambda < 30$ sont similaires à celles de la membrane ps-PES-F-PES 1 malgré une CEI plus élevée.

En fonction de λ :

- L'évolution de la conductivité des ps-PES-F-PES 2, ps-PES-F-PES 3 et ps-PES avec l'hydratation n'est pas linéaire, une rupture de pente à $\lambda \sim 30$ est observée. Pour $\lambda < 30$, l'augmentation plus rapide de la conductivité avec le taux d'hydratation pourrait s'expliquer par une amélioration de la percolation et de la totuosité des domaines ioniques avec l'augmentation de la quantité d'eau exaltant les conductivités. Pour $\lambda > 30$, les domaines ioniques sont percolants, la prise supplémentaire d'eau ne fait qu'augmenter la mobilité des porteurs de charges, d'où un gain en conductivité plus modéré.
- L'évolution des conductivités en fonction de λ est similaire à celle de l'expansion des domaines ioniques, $(d_{ion}-d_0)$, (Figure 96 b) déterminée par SANS.

Les conductivités plus faibles pour les membranes ps-PES-F-PES que celles obtenues pour le Nafion pourraient être attribuées à :

- Des domaines ioniques plus étroits qui freinent la migration des protons
- Un plus faible taux de dissociation des fonctions ioniques
- Des canaux ioniques avec une plus forte tortuosité et/ou des canaux non traversant
- Une plus forte viscosité dans les canaux ioniques, due à la présence d'une faible quantité d'eau libre.

Les fonctions ioniques du Nafion et des ps-PES-F-PES sont des acides perfluorosulfoniques de structure très similaire, donc pour un même λ on peut supposer que le taux de dissociation des fonctions ioniques soit quasi-identique. En s'appuyant sur les résultats SANS on peut supposer que pour des $\lambda < 30$ les largeurs des domaines ioniques des membranes ps-PES-F-PES sont similaires avec celles du Nafion.

Afin d'évaluer l'impact de la tortuosité et de la quantité d'eau libre, les coefficients de diffusion et les ΔH de fusion de l'eau ont été mesurés par, respectivement, la RMN sous gradient de champs pulsé et la DSC.

VIII-2.1. Coefficients de diffusion

La RMN est une analyse macroscopique, et mesure la vitesse de déplacement des molécules d'eau, sans faire la distinction entre les espèces chargées (H^+ , H_3O^+ ...) et les espèces neutres (H_2O) alors que les mesures de conductivité ne caractérisent que les espèces chargées mobiles. Les coefficients de diffusion, à 25 °C, des trois ionomères ps-PES-F-PES et ps-PES gonflés dans l'eau à 25°C et des ionomères ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3 gonflés à différentes températures sont présentés et comparés à celle du Nafion 112® dans le Tableau 43.

Ionomère	Conditions de mesure		D (cm ² S ⁻¹ *10 ⁶)		Conductivité protonique (25°C) mS/cm
ps-PES-F-PES 1 (λ= 11)	/	/	/		1.7
ps-PES-F-PES 2 (λ= 15)	Δ=25ms	δ = 6ms	100%	4.0 (±0.2)	17
	Δ=40ms	δ = 10ms	>95%	3.6 (±0.3)	
ps-PES-F-PES 3 (λ= 15)	Δ=25ms	δ = 8ms	67 %	6.5 (±0.7)	24
	Δ=50ms	δ = 5ms	70%	6.2 (±0.8)	
	Δ=100ms	δ = 4ms	75%	7.0 (±0.7)	
ps-PES-F-PES 3 (λ= 19)	Δ=25ms	δ = 8ms	90%	6.8 (±0.3)	26
	Δ=100ms	δ = 4ms	90%	6.6 (±0.9)	
Ps-PES-F-PES 3 (λ=31)	Δ=25ms	δ = 8ms	100%	9.2 (±0.2)	49
Ps-PES-F-PES 3 (λ=70)	Δ=25ms	δ = 6ms	>99%	12.1 (±0.2)	65
	Δ=100ms	δ = 2.5ms	95%	12.8 (±0.9)	
ps-PES λ= 20	Δ=20ms	δ = 10ms	100%	3.2 (±0.3)	7
	Δ=25ms	δ = 8ms	100%	2.7 (±0.7)	
Nafion112 ¹⁸⁸ ® (λ=14)	10 – 50 ms	/	5.8		41

Tableau 43 : Coefficients de diffusion de l'eau et conductivités protoniques

Le temps de diffusion a été modulé, pour une partie des échantillons, entre 25 et 100 ms (ce qui correspond à un libre parcours moyen compris entre 10 et 20 μm) et les valeurs de coefficient de diffusion restent très voisines ce qui indique que nos mesures ne sont pas influencées par des effets de bord.

¹⁸⁸ A.Roy, X.Yu, S.Dunn, J.E.McGrath, *J. Membr. Sci.* **2009**, 327, 118-124

La valeur du coefficient de diffusion de l'ionomère ps-PES-F-PES 1 n'a pas pu être déterminée, le temps de relaxation des molécules d'eau étant trop rapide par rapport à sa diffusion. Ceci peut être lié soit à la forte interaction de l'eau avec les fonctions ioniques, soit à une faible connectivité des domaines ioniques. En effet, la taille des blocs hydrophobes rigides étant 2 fois plus longue que celle des blocs hydrophiles, il est fortement probable que la percolation des domaines ioniques soit très faible. Ces résultats expliquent les faibles conductivités de la membrane ionomère ps-PES-F-PES 1 (1.7 mS/cm à 30°C).

Le coefficient de diffusion des ionomère ps-PES-F-PES 2 (avec une CEI proche de celle du Nafion, $\lambda=15$) est inférieur d'un facteur voisin de 1.5 à celui du Nafion. L'ionomère ps-PES-F-PES 3 présente des coefficients de diffusion similaires ou supérieures à ceux du Nafion alors que les conductivités pour des $\lambda < 30$ restent inférieures à celles du Nafion malgré une CEI plus élevée. La conductivité est fonction du nombre d'espèces chargées mobiles, alors que la RMN mesure la diffusion de l'eau sans être sensible à la quantité et à la charge. Dans ce contexte, les plus faibles conductivités obtenues sont-elles liées à une plus faible quantité d'eau libre responsable du mécanisme de Grotthuss, mécanisme associé à de fortes conductivités ?

VIII-2.2. Nature de l'eau

La nature (libre, liée) de l'eau présente dans la membrane est donc d'importance pour comprendre les résultats obtenus. Pour évaluer la quantité d'eau libre, nous avons effectué une étude préliminaire par DSC de certaines de nos membranes gonflées. En fait, si la membrane contient de l'eau libre un pic centré vers 0°C doit être présent sur la courbe DSC, tandis que le pic de fusion de l'eau faiblement liée apparaît entre -20 et 20°C¹⁸⁹. Dans la Figure 97 sont présentées les thermogrammes DSC de ps-PES-F-PES 1, 2 et 3 et de ps-PES, tous les trois membranes ont été gonflée à 60°C et ont un taux de gonflement de respectivement 25, 54, 88 et 82 %. La membrane ps-PES-F-PES 1 ne présente pas de pic de fusion donc toute l'eau contenue est en forte interaction avec le polymère.^{190,191}

¹⁸⁹ M.A.Hickner, B.S.Bivovar, *Fuel Cells*, **2005**, 5, 213-229

¹⁹⁰ E. Berlin, P.G. Kliman, M.J. Pallansch, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, 34, 488-494

¹⁹¹ I.D. Kuntz, W. Kauzmann, *Adv. Protein. Chem.* **1974**, 28, 239

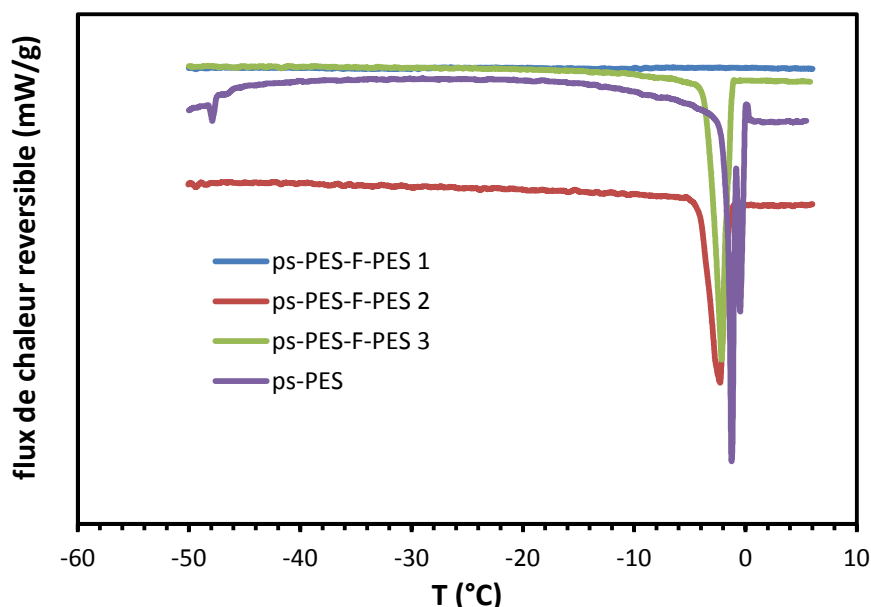


Figure 97 : Thermogrammes DSC de fusion de l'eau des membranes des ionomères ps-PES, ps-PES-F-PES 1, ps-PES-F-PES 2, ps-PES-F-PES 3 gonflées dans l'eau à 60°C

Les autres membranes présentent des pics de fusion mais les résultats sont surprenants. Ainsi, malgré un taux de gonflement élevé pour toutes les membranes, seule la membrane ps-PES semble contenir de l'eau libre. Les deux autres membranes présentent un pic large qui s'étale entre -1°C et -4°C, témoignant que de la présence d'eau faiblement liée. Le ps-PES est un polymère statistique, les fonctions ioniques sont distribuées de façon aléatoire sur tout la longueur de la chaîne tandis que dans les copolymères ps-PES-F-PES les fonctions ionique sont concentrées dans les domaines hydrophiles. Dans les domaines ioniques des ps-PES-F-PES la concentration ionique est plus élevée, d'un facteur presque 2, à celle du ps-PES. De plus, les domaines ioniques sont entourés par des domaines hydrophobes insensibles à l'eau. Le Nafion contient de l'eau libre à partir d'un taux de gonflement de 33%¹⁸⁵. Les ionomères aromatiques à blocs directement sulfonés contiennent de l'eau libre à partir d'un taux de gonflement de 50%¹⁸⁵

Par conséquent, l'association nature de la fonction ionique, structure à blocs, densité des fonctions ioniques doit être à l'origine de ces fortes interactions eau –polymère, induisant une faible quantité d'eau libre dans les membranes.

Pour avoir une approximation de la quantité d'eau libre et/ou faiblement liée nous avons divisée les ΔH obtenus par le ΔH de l'eau pure (Tableau 44) (334 J/g). Les valeurs obtenues sont entachées d'une certaine incertitude car la majorité de l'eau est de l'eau faiblement liée, dont le ΔH doit être différent de celui de l'eau pure^{190,191}. Ces calculs nous permettent cependant d'obtenir des grandeurs qualitatives.

Les valeurs d'enthalpie de fusion et les λ correspondant à l'eau libre ou faiblement liée, (λ_{lf}) sont donnés dans le Tableau 44

Ionomère	CEI (meq.H ⁺ /g)	τ (%)	λ (mol H ₂ O/mol SO ₃ H)	ΔH (J/g)	λ_{lf} (mol H ₂ O _{lf} /mol SO ₃ H)
ps-PES-F-PES 1	1.57	25	15	/	/
ps-PES-F-PES2	2.04	37	17	5	1
		54	25	50	10
ps-PES-F-PES 3	2.45	88	32	84	18
ps-PES	1.95	82	35	77	19
Nafion 1135®* ¹⁹²	1.84	33	20.2	-	18

*eau liquide à Tambiente

Tableau 44 : entalpie de fusion de l'eau et λ_{lf} des ionomères aromatiques et du Nafion

L'ionomère ps-PES-F-PES 2, de CEI voisine à celle du Nafion, semble présenter un λ_{lf} beaucoup plus faible que celui du Nafion. L'ionomère ps-PES-F-PES 3 ($\lambda = 32$), présente un $\lambda_{lf}=18$ similaire à celui du Nafion, un coefficient de diffusion de l'eau et une CEI supérieurs, et une conductivité légèrement supérieure à celle du Nafion, respectivement 49 mS/cm et 41 mS/cm à 25°C.

En conclusion, les plus faibles conductivités des ionomères ps-PES-F-PES pourraient être en partie associées à la nature de l'eau.

Outre les explications données précédemment, nous ne pouvons pas écarter un phénomène d'anisotropie, avec des conductivités plus faibles dans l'épaisseur de la membrane. En effet, nous avons montré que la membrane présente une anisotropie de gonflement, avec des

¹⁹² Y.S.Kim, L.Dong, M.A.Hickner, T.E.Glass, V. Webb, J.E.McGrath, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6281-6285

valeurs plus élevées dans l'épaisseur de la membrane (direction Z). Les mesures RMN sont réalisées sur des membranes pliées, les coefficients de diffusion des valeurs proche ou supérieure au Nafion sont donc mesurés dans toutes les directions alors que les conductivités ne sont mesurées que dans l'épaisseur de la membrane.

VIII-2.3. Influence du solvant

Les conductivités, en fonction de λ , des membranes élaborées dans le DMSO et le DMAc, gonflées dans les mêmes conditions que celles étudiées en SANS (récapitulée dans le Tableau 42) sont présentées sur la Figure 98 :

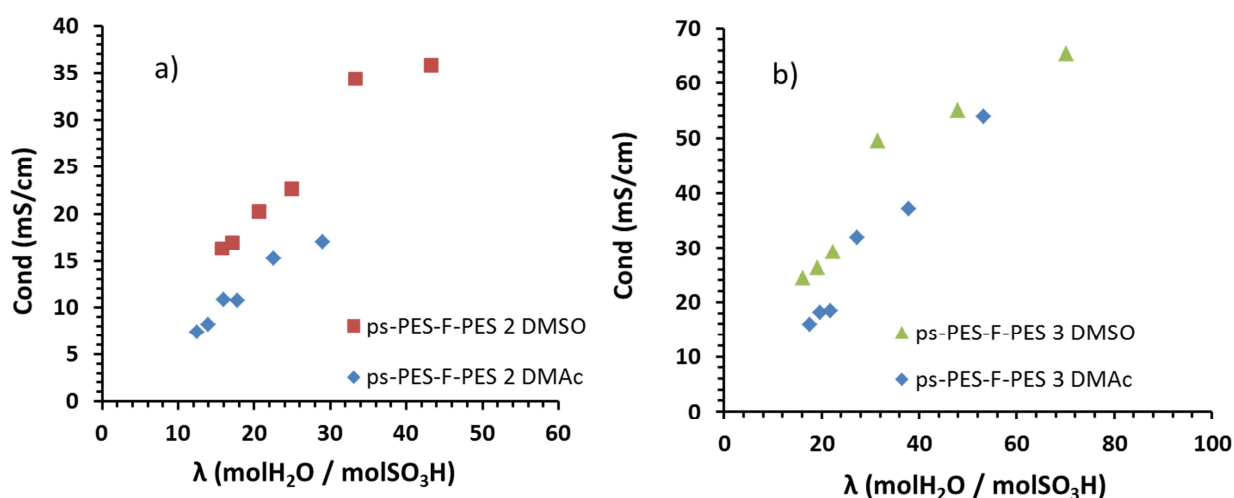


Figure 98 : Comparaison entre les conductivités des membranes élaborées dans le DMSO et le DMAc; (a) ps-PES-F-PES 2 (b) ps-PES-F-PES 3

Pour les deux ionomères, ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3, sur toute la gamme de λ étudiée, les conductivités des membranes élaborées dans le DMAc sont plus faibles que celles des membranes élaborées dans le DMSO. Ces différences de conductivité peuvent s'expliquer par une plus forte tortuosité des canaux ioniques dans les membranes élaborées dans le DMAc. En effet, les observations SANS ont montré des domaines hydrophobes moins bien organisés.

Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion des membranes ps-PES-F-PES-2 élaborées dans les deux solvants sont présentés dans le Tableau 45

Ionomère	Condition de mesure		D (cm ² S ⁻¹ *10 ⁶)		Conductivité protonique (25°C) mS/cm
ps-PES-F-PES 2 (λ= 14)	Δ=25ms	δ = 8ms	2.2 (±0.1)		7
	Δ=100ms	δ = 2.5ms	1.9 (±0.1)		
ps-PES-F-PES 2 (λ= 15)	Δ=25ms	δ = 6ms	100%	4.0 (±0.2)	17
	Δ=40ms	δ = 10ms	>95%	3.6 (±0.3)	

Tableau 45 : Coefficients de diffusion du proton et conductivités protoniques

Les résultats sont cohérents avec les valeurs de conductivités, des coefficients de diffusion plus faibles sont obtenus, pour des λ similaires, pour les membranes élaborées dans le DMAc.

VIII-3. Bilan et conclusions

- Les conductivités des membranes ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3 sont égales ou supérieures au Nafion117® à des températures supérieures à 60°C.
- Le solvant d'élaboration a un impact significatif sur les conductivités des membranes, des conductivités plus élevées sont obtenues pour les membranes mise en œuvre à partir d'une solution de DMSO pour une même température et un même λ . Ceci doit s'expliquer par une plus forte tortuosité des membranes élaborées à partir d'une solution dans le DMAc.
- L'ionomère statistique présente des conductivités similaires à celles du ps-PES-F-PES de CEI voisine pour une même température, mais pour un même λ , sa conductivité est plus faible

Chapitre 3 : Caractérisation des ionomères

- La conductivité de la membrane de l'ionomère as-PES-F-PES est beaucoup plus faible que celle des ionomères ps-PES-F-PES.
- L'expansion des domaines ioniques semblent avoir un impact direct sur les conductivités, des allures similaires ont été obtenues pour l'évolution de ($d_{\text{ion}}-d_{0\text{ion}}$) et de la conductivité en fonction de λ .
- Les coefficients de diffusion de l'eau sont comparables ou plus élevés que ceux du Nafion en fonction de λ et de la CEI.
- Les DSC démontrent la présence dans les ionomères ps-PES-F-PES d'une faible quantité d'eau libre ce qui peut expliquer en partie les plus faibles conductivités obtenues pour un même λ des membranes ps-PES-F-PES par rapport au Nafion, malgré une CEI plus élevée.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et Perspectives

Cette étude a permis de synthétiser de nouveaux ionomères aromatiques à blocs, fonctionnalisés par des chaînes latérales alkylperfluorosulfoniques, de même nature et donc de même acidité que celles des ionomères perfluorés (PFSA) de type Nafion® ou Aquivion®.

L'approche de synthèse a impliqué trois étapes :

- La synthèse du squelette aromatique à blocs
- La bromation régiosélective du squelette
- Le greffage des fonctions ioniques sur les unités bromées par couplage d'Ullmann

La synthèse du squelette aromatique à blocs a été optimisée afin d'obtenir des copolymères de forte masse molaire tout en réduisant le temps de réaction. Par ailleurs, la synthèse de copolymères à blocs, décrite dans la littérature en trois étapes, a pu être réalisée en une seule étape « one pot synthesis » ouvrant la voie à une application industrielle. Les analyses RMN ^1H et ^{19}F effectuées sur les copolymères et sur des oligomères/polymères analogues ont prouvé la structuration à blocs.

Les conditions de réaction pour la modification chimique des polymères, notamment la bromation, ont été adaptées afin de minimiser les réactions secondaires. Le greffage des fonctions ioniques alkylperfluorosulfoniques sur le squelette polymère s'est avéré quasi-quantitatif, les capacités d'échange ionique (CEI) des ionomères synthétisés étant voisines des valeurs théoriques.

Trois ionomères de différentes CEI ont été synthétisés en modulant les longueurs des blocs porteurs des fonctions alkylperfluorosulfoniques. Ces ionomères ont été mis en œuvre sous forme de membranes par coulée-évaporation. L'impact du solvant d'élaboration et de la structure chimique des ionomères sur la morphologie et les propriétés intrinsèques des membranes ont été largement étudiés dans le chapitre 3.

Les solvants d'élaboration des membranes ont été sélectionnés sur la base d'une étude des paramètres d'interaction de Flory-Huggins. Ceux-ci ont été déterminés par chromatographie

en phase inverse en utilisant le polymère préalablement déposé sur silice comme phase stationnaire et les solvants comme sondes. Notre stratégie a été de sélectionner un solvant qui solubilise les deux blocs de l'ionomère et un solvant sélectif qui présente une forte affinité que pour un des blocs, dans notre cas le bloc porteur des fonctions ioniques. La détermination des paramètres d'interaction solvant/polymère de Flory-Huggins a permis de sélectionner deux solvants. Les solvants choisis sont le DMAc, dont le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est inférieur à 0.5 (bon solvant) pour les deux blocs étudiés, et le DMSO qui solubilise le ps-PESLi à plus de 50% en masse et est un mauvais solvant (paramètre d'interaction > 0.5) pour le F-PES.

La température de relaxation α des chaînes des domaines ioniques, associée à la T_g , pour les ps-PES-F-PES et ps-PES est plus élevée que pour le Nafion (150°C contre 110°C). Cependant, cette valeur est proche de la température de formation d'anhydride à partir de deux fonctions perfluorosulfoniques. Cela rend difficile la mesure et impossible la détermination de la T_α des chaînes des domaines hydrophobes qui a lieu à plus de 200°C.

Les modules de conservation des membranes ps-PES-F-PES, nettement supérieurs à ceux du Nafion, sont attribuables au squelette polyaromatique du polymère. Néanmoins, les mesures DMA effectuées dans l'eau sur des membranes à base d'ionomères de CEI voisines - à titre d'exemple un ionomère à blocs (ps-PES-F-PES 2), un ionomère statistique (ps-PES) et le Nafion - montrent un plus haut module de conservation des ionomères à blocs, confirmant le double avantage d'une structure à blocs et d'un squelette 'Haute Performance'.

L'importance de la structuration en blocs a également été mise en évidence par les études de gonflement dans l'eau : alors que la membrane à base d'ionomère statistique se gélifie partiellement lors des tests de gonflement par immersion à 80°C, puis complètement au-delà de 80°C, les membranes à base d'ionomères à blocs, de CEI voisine voire plus élevée, conservent leur stabilité dimensionnelle.

Le solvant de mise en œuvre a un impact notable sur les propriétés des membranes. Ainsi les résultats DMA montrent une meilleure séparation des phénomènes de relaxation des chaînes des deux domaines, hydrophobe et hydrophile pour les membranes élaborées dans le DMSO. D'autre part, un taux de gonflement dans l'eau plus élevé est observé pour ces

mêmes membranes. Ces résultats témoignent d'une meilleure structuration de la membrane et d'une meilleure séparation des phases hydrophiles et hydrophobes, confirmée par le SANS.

Les coefficients de perméabilité à l'oxygène et à l'hydrogène des membranes ionomères sèches sont comparables à ceux du Nafion. Dans le cas des membranes ps-PES-F-PES 2, des coefficients de perméabilité légèrement plus faibles ont été enregistrés pour celles élaborées à partir d'une solution dans le DMSO ce qui prouve une organisation plus compacte des chaînes polymères, notamment dans les domaines hydrophobes responsables de la perméabilité.

La morphologie des membranes élaborées dans les deux solvants et à différents taux d'hydratation a été étudiée par SANS. Tous les spectres SANS des membranes ps-PES-F-PES obtenues à partir d'une solution dans le DMSO se caractérisent par la présence de deux pics bien marqués, comme pour le Nafion.

Les membranes à base d'ionomères aromatiques élaborées à partir d'une solution dans le DMAc, sont moins bien structurées et présentent une structuration à plus forte échelle, le pic matrice est moins bien défini et beaucoup plus large.

Au contraire, la membrane de l'ionomère as-PES-F-PES élaborée dans le DMAc présente une excellente structuration des blocs hydrophobes (pic matrice) mais la nanoséparation des domaines ioniques et des chaînes PES est moindre, le pic ionomère est plus large et moins intense que celui obtenu pour les membranes ps-PES-F-PES.

La morphologie des membranes est dépendante de la longueur des blocs hydrophiles. Pour les membranes élaborées à partir d'une solution de DMSO, nous proposons, une structuration localement semi-lamellaire pour l'ionomère ps-PES-F-PES 3, alors que l'ionomère ps-PES-F-PES 1 présente une phase hydrophile plus désordonnée. La distance de corrélation à grande échelle d_{mat} , obtenue à partir de la position du pic matrice, varie linéairement avec λ sur la gamme d'hydratation considérée, avec une pente proche de 0.5. Ce type de dépendance est associé à la dilution d'agrégats de forme allongée. Les valeurs de d_{mat} sont faibles par rapport à la longueur théorique des chaînes polymères étendues, ce qui pourrait indiquer une conformation gaussienne des chaînes hydrophobes.

L'expansion des domaines ioniques, à l'hydratation, pour les ionomères ps-PES-F-PES à blocs est très similaire à celle des domaines ioniques du Nafion, au moins jusqu'à une valeur de $\lambda \sim 30$, donc dans la région de dilution des structures lamellaires. Le gonflement de la structure pour $\lambda < 30$ est ainsi probablement piloté par la nature de la fonction perfluorosulfonique (interaction eau-fonctions ioniques).

Nous avons prouvé l'existence d'une interface nette entre la phase ionique et les blocs PES. Pour l'ionomère ps-PES-F-PES 3, la loi de Porod est observée jusqu'à une valeur de λ égale à environ 40. Au-delà, on obtient une déviation significative à la loi, indiquant la disparition progressive de l'interface nette avec l'hydratation. Un comportement similaire a été obtenu pour l'ionomère ps-PES, pour lequel la loi de Porod n'est obtenue qu'aux faibles λ . La structure à blocs et le greffage des fonctions ioniques alkylperfluorosulfoniques ont un effet bénéfique clair sur la conductivité protonique. Ainsi des conductivités nettement supérieures ont été obtenues pour les membranes à base d'ionomères ps-PES-F-PES. Pour une même hydratation, les conductivités du ps-PES-F-PES 2 sont supérieures à celles de son analogue statistique, ps-PES. A des températures supérieures à 40°C, les conductivités des membranes ps-PES-F-PES 3 sont plus élevées que celles du Nafion. Cependant pour un même taux d'hydratation, le Nafion reste meilleur en termes de conductivité, ce qui pourrait être associé à un état différent de l'eau d'hydratation (eau libre, eau liée).

Perspectives

Au vu des résultats il serait intéressant d'approfondir la corrélation structure de l'ionomère – morphologie – transport protonique – état de l'eau dans les membranes et poursuivre les études sur l'anisotropie des membranes. Cette étude doit également être complétée par des tests en pile afin d'évaluer les performances des membranes dans une PEMFC. A plus long terme, afin d'améliorer les conductivités et favoriser la nano-structuration et la percolation des domaines ioniques, il serait intéressant de synthétiser des ionomères avec des blocs hydrophiles et hydrophobes plus longs. Une nette amélioration de la structuration devrait être obtenue avec l'augmentation du caractère hydrophobe des blocs porteurs des fonctions ioniques.

Conditions Opératoires

Sommaire

I-	Synthèse du 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2- iodoethoxy)ethanesulfonate de lithium.....	221
II-	Purification des monomères utilisés	222
III-	Synthèse des oligomères	222
III-1.	Synthèse des oligomères PES	222
III-2.	Synthèse des oligomères F-PES de masse molaire égale à 5000 g/mol.....	223
IV-	Synthèse des copolymères	224
IV-1.	Synthèse du polymère FPESp	224
IV-2.	Synthèse du copolymère PES-F-PES 1 (2500-5000 g/mol)	224
V-	Bromation des copolymères à blocs PES-F-PES.....	226
V-1.	Synthèse du copolymère Br-PES-F-PES 1 (2500-5000 g/mol)	226
VI-	Greffage de la fonction ionique	227
VI-1.	Synthèse du ionomère ps-PES-F-PES 1	227
VII-	Synthèse du ionomère as-PES-F-PES	228
VIII-	Caractérisation des polymères et des membranes	228
VIII-1.	Détermination de la CEI.....	228
VIII-2.	Analyse des masses molaires par SEC-MALLS	230
VIII-3.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	230
VIII-4.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	231
VIII-5.	Préparation des colonnes pour la détermination du paramètre d'interaction	231
VIII-6.	Elaboration des membranes.....	233

VIII-7.	Analyse dynamique-mécanique	234
VIII-8.	Mesure du taux de gonflement (τ %)et des dimensions géométrique des membranes	235
VIII-9.	Mesure de la densité des membranes ionomères.....	236
VIII-10.	Mesure de sorption de l'eau	236
VIII-11.	Mesure du coefficient de perméabilité aux gaz	237
VIII-12.	Mesure des spectres de diffusion des neutrons aux petits angles	237
VIII-13.	Détermination du coefficient de diffusion de l'eau	240
VIII-14.	Conductivité protonique.....	240

I- Synthèse du 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-iodoethoxy)ethanesulfonate de lithium.

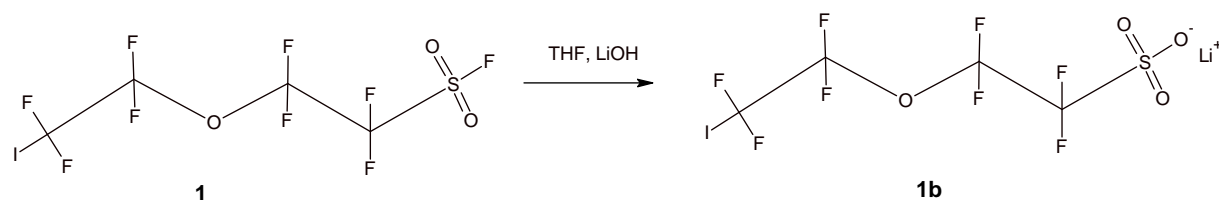


Schéma 11 : Synthèse de la fonction ionique

10.00 g (0.023474mol) du produit **1**, 1.19g (0.051643mol) de LiOH et 40ml de tetrahydrofuran (THF) sont placés dans un ballon de 100 ml munit d'agitateur magnétique. Après 24 h de réaction à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sur papier afin d'éliminer l'excès de LiOH et de LiCl produit pendant la réaction. Après évaporation du THF, un solide jeune est obtenu. Ce solide est dissous en acétonitrile et filtré sur microfiltre afin d'éliminer toutes les traces de LiCl. Enfin l'acétonitrile est évaporé et une poudre blanche correspondant au produit **1b** est obtenue.

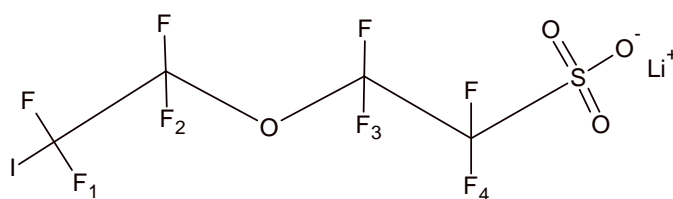


Figure 99 : Structure de la fonction ionique

RMN ^{19}F (δ , ppm, Acétone d_6): -69.82 (2F, s, F₁), -82.8 (2F, t, F₂), -86.4 (2F, t, F₃), -118.5 (2F, s, F₄)

II- Purification des monomères utilisés

Tous les monomères ont été purifiés avant l'utilisation par cristallisation ou par sublimation. Dans le Tableau 46 sont résumées les méthodes de purification des monomères avant d'effectuer la polymérisation :

Monomère	Méthode de purification	Solvant / quantité
4,4'-dihydroxydiphényle (DHDP)	cristallisation	Isopropanol / 20 ml / g
4,4' -difluorodiphényle sulfone (DFDP)	cristallisation	Isopropanol / 20ml /g
4,4' -dihydroxydiphényle sulfone (HDPS)	cristallisation	Isopropanol / 3ml / g
Decafluorobiphényle (DFBP)	sublimation	/

Tableau 46 : Méthodes de purifications des monomères utilisés

III- Synthèse des oligomères

III-1. Synthèse des oligomères PES

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse des oligomères polyéther sulfone est détaillée ci-dessous :

Oligomère de masse molaire en nombre 2500 g/mol (PES 1)

4.0000 g (0.0157325 mol) de DFDP, 3.4846 g (0.0187133 mol) de DHDP, 7.7 g (0.0557123 mol) de K_2CO_3 , 30 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) et 15 ml de toluène sont placés sous flux d'argon dans un ballon tricol de 100ml muni d'un agitateur mécanique, d'un dean-stark et d'un réfrigérant. Le toluène est introduit aussi dans le dean-stark. Le mélange est placé à la température de 100°C jusqu'à complète dissolution des toutes les monomères, puis la température est progressivement augmenté à 160°C pour 4h. Pendant ce temps le toluène

est refluxé dans la solution afin d'éliminer l'eau présente dans le système. Après 4h la température est augmenté à 180°C pour distiller le toluène. Ensuite le mélange est refroidi jusqu'à 120°C et il est maintenu à cette température pour une nuit. L'oligomère est ensuite précipité dans 500 ml de solution aqueuse 1M d'HCl, filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

Pour la synthèse des autres oligomères, la procédure adoptée est la même. Les quantités des différents monomères utilisés afin d'obtenir de différentes valeurs de masse molaire numérique, sont résumés dans le Tableau 47 :

Masse molaire (Mn – g/mol)	g (moles) de DHDP	g (moles) DFDP	g (moles) de K ₂ CO ₃
2500	3.4846 (0.0187133)	4.0000 (0.0157325)	7.7000 0.0557123
5000	4.000 (0.0214811)	5.0254 (0.0197655)	9.0000 (0.0651183)
7500	3.8681 (0.0207727)	5.0000 (0.0196656)	8.6129 (0.0623181)

Tableau 47 : Quantité des monomères utilisés dans la synthèse des oligomères PES

III-2. Synthèse des oligomères F- PES de masse molaire égale à 5000 g/mol

5.0000 g (0.0149651 mol) de DFDP, 3.33244 g (0.01331539 mol) de HDPS, 5.5270g (0.03999 mol) de K₂CO₃, 30 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) sont placés sous flux d'argon dans un ballon tricol de 100ml muni d'un agitateur mécanique. Ensuite le mélange est placé à 80°C pour une nuit et précipité dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M. Enfin l'oligomère obtenue sous forme d'une poudre blanche est filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

IV- Synthèse des copolymères

IV-1. Synthèse du polymère FPESp

10.0000 g (0.02993026 mol) de DFBP, 7.4906 g (0.02993026 mol) de HDPS, 12.4099g (0.0896378 mol) de K_2CO_3 , 30 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) sont placés sous flux d'argon dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un agitateur mécanique. Ensuite le mélange est placé à 80°C pour 8 heures et précipité dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M. Un temps de réaction plus court par rapport à celui de l'oligomère a été établi, afin d'éviter des réactions de ramification et de réticulation du polymère. Enfin le polymère obtenue sous forme d'une poudre blanche est filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

IV-2. Synthèse du copolymère PES-F-PES 1 (2500-5000 g/mol)

2.5000 g (0.009832841691 mol) de DFDP, 2.1779 g (0.011695826 mol) de DHDP, 4.8500g (0.0350915 mol) de K_2CO_3 , 20 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) et 10 ml de toluène sont placés sous flux d'argon dans un ballon tricol de 100 ml muni d'un agitateur mécanique, d'un dean-stark et d'un réfrigérante. Le mélange est placé à la température de 100°C jusqu'à complète dissolution des toutes les monomères, puis la température est progressivement augmenté à 160°C pour 4h. Pendant ce temps le toluène est refluxé dans la solution afin d'éliminer l'eau présente dans le système. Après 4h la température est augmenté à 180°C pour distiller le toluène. Enfin le mélange est refroidi jusqu'à 120°C et il est maintenu à cette température pour une nuit. Ensuite le mélange est refroidi à 70°C et 6.2341 g (0.0451097 mol) de K_2CO_3 sont ajoutés. Après la solution contenant 3.7632 g (0.01503816 mol) de 4,4'-dihydroxydiphényle sulfone HDPS en DMSO (40% m/v) sont ajouté goutte à goutte. Ensuite 5.6463 g (0.016899524 mol) de DFBP en poudre et 30 ml de DMSO sont ajoutés. Quand la viscosité de la solution est suffisamment élevée, (généralement après 90 min) le copolymère est précipité dans une solution aqueuse de HCl 1M, et laissé sous agitation pour une nuit.

Enfin le polymère sous forme de fibre blanche est enfin filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

La procédure adoptée pour la synthèse des autres trois squelettes aromatiques à bloc est la même, mais les quantités des monomères sont différentes selon les masses molaires envisagées. Les quantités utilisés sont résumés dans le Tableau 48 :

Bloc copolymère	Taille des Blocs	g -DHDP (moles)	g -DFDP (moles)	g-DFBP (moles)	g-HDPS (moles)	t (min)
PES-F-PES 1	2500/ 5000	2.1779 (0.0116958)	2.5000 (0.0098328)	5.6463 (0.016899)	3.7632 (0.015037)	140
PES-F-PES 2	5000/ 5000	3.1838 (0.01709809)	4.000 (0.0157325)	4.1387 (0.0123872)	2.7584 (0.0110217)	120
PES-F-PES 3	7500 / 5000	3.8681 (0.020772734)	5.000 (0.01966568)	3.3552 (0.0100423)	2.2362 (0.00893525)	90

Tableau 48 : Quantité des monomères utilisés pour la synthèse des copolymères à bloc

Méthode de calcul des quantités des monomères pour la synthèse dans une seule étape :

Masse molaire du bloc PES, égal à 5000 g/mol

$$M_n = \left(\frac{1+r}{1-r} \right) M_0 + M_{ex}$$

$$r_{PES} = \text{mol DFDP} / \text{Mol DHDP}$$

$$\text{mol DHDP au but de chaine} : \text{mol DHDP} - \text{mol DFDP}$$

Par le système d'équations suivant est possible déterminer la quantité des autres deux monomères, le HDPS et le DFBP

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{mol DFBP} = \text{molHDPS} + \text{molDHDP en but de chaine} \\ \text{mol HDPS} / \text{molDFBP} = r_{F-PES} \end{array} \right.$$

V- Bromation des copolymères à blocs PES-F-PES

V-1. Synthèse du copolymère Br-PES-F-PES 1 (2500-5000 g/mol)

10g, (0.00833036 mol unité diphenyl) du copolymère PES-F-PES 1 sont placés sous flux d'argon dans un ballon tricol de 250 ml équipé avec un agitateur mécanique, d'une ampoule d'addition et d'un réfrigérant. En suite sont ajoutés 180 ml de dichlorométhane distillé sur CaH_2 , et 18 ml d'acide acétique distillé (10% m/v). Après complète dissolution du copolymère, 4.5 ml (0.08330404 mol) de Br_2 sont ajoutés goutte à goutte à travers l'ampoule d'addition. Enfin la température est augmenté à 45°C. Après 6h de réaction autres 2.25 ml de Br_2 (0.04165202 mol) sont ajoutés goutte à goutte et le mélange est maintenu à 45°C sous flux d'argon pour une nuit. Après avoir vérifié par RMN du ^1H le taux de bromation le polymère est précipité dans le méthanol et laissé en agitation pour une nuit. Enfin le polymère est filtré et lavé plusieurs fois avec du méthanol. La procédure adoptée pour la bromation et la précipitation des autres squelettes aromatiques et du polyéther sulfone commercial est la même. Pour la bromation du polysulfone Radel®, le brome a été ajouté en une seule fois. Les quantités de brome utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

Copolymère Br-PES-F-PES	g copolymère (PES-F-PES)	Moles unités DHDP	Mol de Br_2 (ml)
Br-PES-F-PES 1	10.0000	0.00833036	0.124956 (6.75)
Br-PES-F-PES 2	10.0000	0.012160204	0.1824030 (9.75)
Br-PES-F-PES 3	8.0000	0.011501987	0.1745325 (9.00)
Br-PES	10.0000g (Radel®)	0.024972031	0.074916093 (3.86)

Tableau 49 : Quantité de Br_2 utilisé pour la bromation des copolymères à bloc

VI- Greffage de la fonction ionique

VI-1. Synthèse du ionomère *ps-PES-F-PES 1*

4g (0.0033209324 mol d'unité diphényle), du copolymère Br-PES-F-PES 1, 2.1104 g (0.003320909324 mol) de cuivre métallique en poudre et 30 ml de DMSO distillé sont placés sous flux d'argon dans un ballon tricol de 100 ml équipé avec un agitateur mécanique, une ampoule d'addition et un réfrigérant. Le mélange est placé à 60°C jusqu'à complète dissolution du copolymère, puis la température est progressivement augmentée à 120°C et maintenu sous forte agitation pour au moins 2 heures. Après 4.3 g (0.009962797392 mol) de produit **1b** sont ajoutés goutte à goutte en solution dans le DMSO distillée en concentration de 30 % (m/v). Après la température du milieu réactionnelle est augmentée à 140°C et maintenu à cette température pour une nuit. Enfin le cuivre en poudre est laissé décanter et le polymère est précipité dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M et laissé une nuit sous agitation. Enfin le polymère est filtré et lavé avec à l'eau distillé jusqu'à pH neutre. Cette procédure est adoptée pour toutes les ionomères synthétisés. Les différentes quantités de cuivre et de réactif (produit **1b**) utilisés sont résumées dans le tableau suivant :

Ionomère	g copolymère bromé (moles unité diphényle)	g fonction ionique - 1b- (moles)	g Cu (moles)
ps-PES-F-PES 1	4.000 (0.003320932)	4.3 (0.009962797)	2.1104 (0.03320909)
ps-PES-F-PES 2	4.000 (0.004857477)	6.2661 (0.01457243)	3.0869 (0.04857477)
ps-PES-F-PES 3	4.000 (0.005750996)	7.4188 (0.01725299)	3.6500 (0.05750996)
ps-PES	4.000 (0.008790155) Mol unité bromé $\tau=0.88$	5.6696 g (0.01318523)	5.5860 (0.08790155)

Tableau 50 : Conditions de greffage de la fonction ionique sur les copolymères bromé

VII- Synthèse du ionomère as-PES-F-PES

8.0000 g (0.009730973048 mol d'unité diphényle) du bloc copolymère PES-F-PES 2, et 120 ml de dichloroéthane distillé sont placés dans un ballon tricol de 250 ml, équipé avec un agitateur mécanique, un dean-stark et un réfrigérant. Le mélange est placé à la température de 110°C afin de sécher le système par distillation azéotropique d'au moins 40 ml de dichloroéthane. Ensuite la température est diminuée à 60°C, le dean-stark est enlevé et à sa place est mise une ampoule d'addition. Après l'agent de sulfonation, le triméthylsilyl chlorosulfonate (TMSCIS) a été ajouté. Différentes nouvelles quantités de réactif ont été ajoutées pendant deux jours afin d'atteindre un taux de sulfonation élevé. Dans le Tableau 51 sont résumées les quantités d'agents de sulfonation ajoutés pendant les différents jours :

ml - (moles de TMSCIS)	t (h)
3.3 - (0.021421758)	0
6-(0.038948651)	6h
6-(0.038948651)	26h
2-(0.012982883)	52h

Tableau 51 : Conditions de synthèse de l'ionomère as-PES-F-PES

La réaction a été laissée sous agitation à 60°C pendant 3 jours.

Le polymère est ensuite précipité dans l'éthanol, filtré, et lavé avec de l'éthanol.

VIII- Caractérisation des polymères et des membranes

VIII-1. Détermination de la CEI

La CEI des ionomères synthétisés a été déterminée par deux méthodes :

- 1) Titration en milieu organique
- 2) Retrotitration en solution aqueuse

La méthode de la titration en milieu organique a été d'abord validée, en titrant une solution standard d'acide perfluorobuthane sulfonique afin de vérifier l'absence de réactions secondaires entre l'acide et le diéthylenglycole monométhyle éther (DGME).

Détermination de la CEI par Titration en milieu organique

Préparation de la solution de NaOH

0.115 g de NaOH ont été dissous en 50 ml de DGME.

Préparation de la solution standard d'acide perfluorobutansulfonique

0.1131 g d'acide perfluorobutansulfonique (prélevés d'un flacon scellé) ont été dissous dans 20 ml de DGME et successivement titrés. La détermination de la CEI par titration en milieu organique est susceptible d'une erreur égale au 3%¹⁹³

Préparation de la solution standard et des ionomères

0.228g d'ionomère en forme acide et précédemment séché à 60°C sous vide ont été dissous dans 40 ml de DGME. Le volume de solution de polymère titré a été de 10 ml pour pouvoir déterminer quatre valeurs de CEI pour chaque ionomère.

Détermination de la CEI par retro-titration

Cette méthode a été appliquée que pour l'ionomère as-PES-F-PES, à cause de sa faible solubilité dans le DGME.

Une membrane en forme acide séchée sous vide à 60°C de poids égale à 0.5446 g a été mise dans 100 ml de NaOH 0.1 M, pour 48 heures. Après 48 heures, cette solution a été titrée avec une solution de HCl 0.0402 M.

¹⁹³ C.Iojoiu, P.Genova-Dimitrova, M.Maréchal, J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 4789-4801

VIII-2. Analyse des masses molaires par SEC-MALLS

Les appareils utilisés et les conditions opératoires relatives à l'analyse SEC-MALLS sont donnés ci-dessous :

- **Pompe** : WATERS 515 HPLC
- **Colonnes** : Couplage 10 : AGILENT 2xPLgel-Mixed-D à 70°C
- **Détecteur à réfractométrie** : SOPARES RI2000 à 35°C
- **Détecteur à diffusion de lumière** : WYATT DAWN EOS à 690nm (18 angles)
- **Solvant** : DMF – ALFA AESAR – HPLC grade 99.7% ref22915 + 0.1M NANO3
- **Filtre solvant** : Filtre en ligne en polypropylène de 0.2µm
- **Débit solvant**: 1ml/min
- **Volume injecté** : 50µl
- **Concentration de l'échantillon** : 1% en poids
- **Préfiltre de l'échantillon** : préfiltre à usage unique en PTFE de 0.45µm
- **Acquisition et traitement** : logiciel ASTRA 6

4 mg de polymère ont été dissout dans DMF 0.1M NaNO₃. La solution a été filtrée avec un filtre en PTFE de 0.45 µm.

VIII-3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Mesure de la température de transition vitreuse (T_g)

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées en utilisant un appareil DSC2920 CE de TA instruments.

Les mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Méthode : standard
- Vitesse de chauffage : 20°C/min
- Atmosphère : azote
- Masse de l'échantillon : entre 4 et 5 mg
- Programme de température : chauffage jusqu'à la T_g du polymère, isotherme pour 1min
- Refroidissement jusqu'à 10°C et deuxième chauffage jusqu'à une température de 50°C plus élevée par rapport à la T_g du polymère analysé

Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau dans une membrane gonflée

Les conditions de mesure adoptée pour la détermination de la température de fusion de l'eau dans une membrane ionomère gonflée dans l'eau sont les suivantes :

- Méthode : modulé
- Vitesse de chauffage : 0.5 °C / min
- Amplitude de la modulation : 0.1 °C / min chaque 40 sec
- Masse de l'échantillon : entre 4 et 5 mg
- Intervalle de température : de -50 °C jusqu'à 10°C

VIII-4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'analyse thermogravimétrique ont été effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 PC/PG dans les conditions suivantes :

- Atmosphère constituée par un mélange d'argon (80% v/v) et d'oxygène (20% v/v)
- Vitesse de chauffage de 5°C / min

VIII-5. Préparation des colonnes pour la détermination du paramètre d'interaction

L'analyse gaz-chromatographique a été effectuée utilisant un gaz-chromatographe de type Perkin-Elmer 5890 séries II, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le gaz porteur utilisé est l'He. Le support utilisé pour la préparation de la phase stationnaire est du Chromosorb WHP 100-150 mesh. Les colonnes utilisées sont des colonnes remplies. Le volume injecté pour tous les solvants a été égale à 0.1 microlitre, utilisant une syringe Hamilton de 1 microlitre. Le temps mort de la colonne a été déterminé injectant du méthane. Le débit de gaz en sortie de la colonne a été mesuré utilisant de l'eau savonneuse

La pression en tête de la colonne et le débit ont été variés en fonction du solvant, afin de n'avoir pas des temps de rétention trop proches au temps mort de la colonne.

Conditions chromatographiques et détails des colonnes utilisées :

Oligomère	F-PES
Température de l'injecteur (°C)	200
Température du détecteur (°C)	200
Températures de la colonne (°C)	220, 230, 240, 250
Température de l'ambiante (°C)	26
Longueur de la colonne (cm)	65
Diamètre externe de la colonne (inch)	1/8
Masse d'oligomère déposée (g)	0.617
Chargement (loading) (%)	18.6
Débit (pour les solvants DMAc, DMF et DMSO) (ml/min)	12.5
Débit (pour le solvant DGDE) (ml/min)	7
Pression en sortie de la colonne (P_0 - bar)	1.013
Pression en tête de la colonne (P_i - bar) (pour les solvants DMAc, DMF, DMSO)	2.2
Pression en tête de la colonne (P_i - bar) pour le solvant DGDE	1.8

Tableau 52: Conditions chromatographiques et détails techniques de la colonne ayant comme phase stationnaire l'oligomère F-PES

Ionomère	ps-PES(Li⁺)
Température de l'injecteur (°C)	200
Température du détecteur (°C)	200
Températures de la colonne (°C)	260, 265, 270, 275
Température de l'ambiante (°C)	25
Longueur de la colonne (cm)	65
Diamètre externe de la colonne (inch)	1/8
Masse d'oligomère déposée (g)	0.406

Chargement (loading) (%)	13
Débit (pour le solvant DMAc) (ml/min)	17.16
Débit (pour le solvant DGDE) (ml/min)	10
Pression en sortie de la colonne (P_0 - bar)	1.013
Pression en tete de la colonne (P_i – bar) (pour les solvants DMAc, DMF,)	2.413
Pression en tete de la colonne (P_i – bar) pour le solvant DGDE	1.813

Tableau 53 : Conditions chromatographiques et détails techniques de la colonne ayant comme phase stationnaire le ionomère ps-PES

VIII-6. Elaboration des membranes

Toutes les membranes caractérisées ont été élaborées par coulée-évaporation.

Préparation des membranes des polymères PESp, FPESp et des copolymères PES-F-PES

Les membranes des polymères et des copolymères ont été élaborées à partir d'une solution de concentration égale à 10% (en masse) utilisant comme solvant le DMAc. La solution est laissée sous agitation à 60°C pendant 24h, ensuite dégagée sous vide pendant 1h, puis centrifugée pour 1h à 5000 tours / minute (au lieu d'être centrifugée la solution du polymère commercial PESp a été filtrée sur microfiltre en PTFE 0.45 micron). Enfin la solution a été coulée dans une boîte de Pétri, et laissée dans une étuve à 60°C pour 48h afin d'évaporer complètement le solvant.

Les traces du solvant inévitablement présents dans les membranes des polymères et des copolymères ont été éliminées par extraction en diéthyléther, et séchage sous vide à 200°C jusqu'à la total absence de solvant, (vérifiée par ^1H -RMN).

Préparation des membranes des ionomères ps-PES-F-PES, ps-PES et as-PES-F-PES

Les membranes des ionomères ps-PES-F-PES, ps-PES et as-PES-F-PES (en forme neutralisé par le cation lithium) ont été élaborées à partir d'une solution de concentration égale à 10% (en

Conditions Opératoires

masse) utilisant comme solvants la DMAc et le DMSO (pour l'ionomère as-PES-F-PES a été utilisé un seul solvant, le DMAc)

La solution est laissée sous agitation à 60°C pour 24h, ensuite dégagée sous vide pour 1h, puis centrifugée pour 1h à 5000 tours / minute. Enfin la solution a été coulée dans une boîte de Pétri, et laissée dans une étuve à 60°C pour 48h afin d'évaporer complètement le solvant.

Les traces du solvant inévitablement présent dans les membranes des ionomères ont été éliminées par lavage avec de l'eau distillée jusqu'à la total absence de solvant, (vérifiée par ^1H -RMN). Ensuite les membranes ont été acidifiées par immersion pour 24h en une solution d'eau et d'acide chlorydrique 1M. Enfin les membranes ont été ultérieurement immergées et lavées dans l'eau distillée pour au moins 24h afin d'éliminer les traces d'acide.

Préparation des membranes de Nafion®

Les membranes de Nafion 117® ont été acidifiées par ébullition pour 2h dans un mélange d'eau et acide nitrique 1M. Afin d'éliminer toutes les traces d'acide nitrique, les membranes ont été lavées pendant au moins 48 heures dans l'eau déionisée.

VIII-7. Analyse dynamique-mécanique

Membranes sèches

Les mesures d'analyse mécanique dynamique réalisée sur les membranes polymères sèches sont été effectuées utilisant un appareil DMA Q800 de TA Instrument dans les conditions suivantes :

- Mode : multifrequency-strain
- Dimension des échantillons : 15 mm de longueur, 6 mm de largeur et d'épaisseur compris entre 90 et 120 micromètre
- Vitesse de chauffage : 2°C / min
- Fréquence de la sollicitation : 1Hz
- Atmosphère : air comprimé

Les échantillons des membranes analysées ont été coupés avec un emporte-pièce, et présentent 20 mm de longueur, 6mm de largeur et une épaisseur compris entre 0.900 et

0.120 mm. Avant d'être analysées, les membranes ont été séchées pour 24 h sous vide à une température de 60°C

Membranes hydratées

Les mesures d'analyse mécanique dynamique réalisées sur les membranes polymères hydratées ont été effectuées utilisant un appareil DMA Q800 de TA Instruments. La tête de mesure et la membrane sont immergées dans une cuve avec de l'eau lors de la mesure.

L'intervalle de température pour l'analyse dynamique-mécanique des membranes dans l'eau est limité par l'utilisation de l'eau et est compris entre 20 et 80°C. Les conditions de mesure adoptées sont les suivantes :

- Vitesse de chauffage : 1°C/min
- Fréquence de sollicitation : 1Hz

Les échantillons des membranes analysées ont été coupés avec un emporte-pièce, et présentent 30 mm de longueur, 6mm de largeur et une épaisseur compris entre 0.900 et 0.120 mm. Avant d'être analysés les membranes ont été séchées pour 24 h sous vide à une température de 60°C.

VIII-8. Mesure du taux de gonflement (τ %) et des dimensions géométrique des membranes

Le taux de gonflement a été déterminé par différence de poids entre la membrane sèche et la membrane gonflée dans l'eau. Les différentes membranes ont été gonflées dans l'eau deionisée pour 24 h à différentes températures. L'intervalle de températures considérées est compris entre 30 et 80°C. Avant de peser la membrane, l'eau présente en surface est éliminée avec un papier essuyant. Les échantillons des membranes analysées ont été coupés avec un emporte-pièce de forme circulaire de diamètre égale à 12 mm. Toutes les membranes ont été séchées sous vide à la température de 60°C. L'erreur de la mesure a été estimée être égale au 3%

Le diamètre des membranes sèches et gonflées a été mesuré utilisant un pied-coulisse. Pour le ionomère ps-PES-F-PES 1, la mesure du diamètre est susceptible d'une erreur du 20% à cause du faible gonflement. Pour les ionomères ps-PES-F-PES 2 et ps-PES-F-PES 3 la mesure

du diamètre présente une erreur égale au 10%. La mesure de l'épaisseur a été effectuée utilisant un micromètre. A titre d'exemple, l'évolution du τ % et du λ pour les ionomères ps-PES-F-PES 1 et pour le ionomère as-PES-F-PES sont données dans la Figure 100

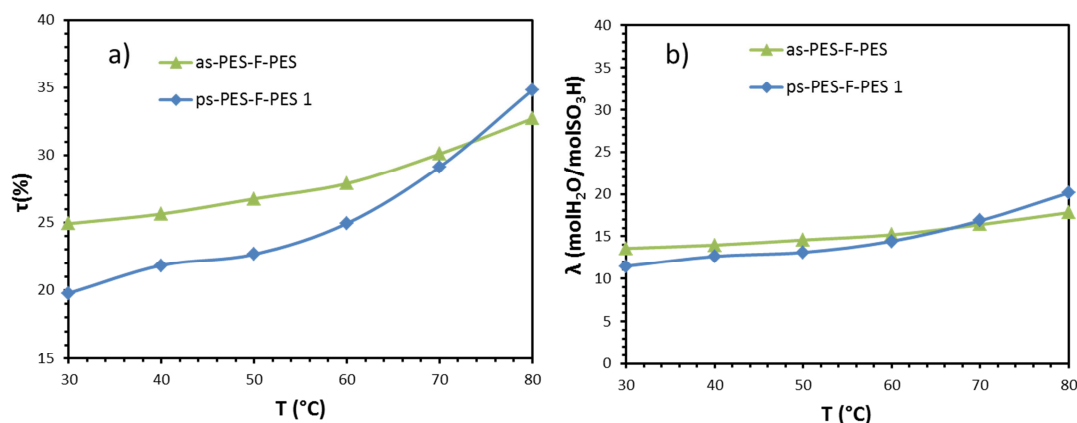


Figure 100 : (a) τ (%) de gonflement et (b) λ en fonction de la température pour la membrane du ionomère ps-PES-F-PES 1 (élaborée en DMSO) et pour la membrane du ionomère as-PES-F-PES (élaborée en DMAc)

VIII-9. Mesure de la densité des membranes ionomères

La densité a été mesurée à 22°C utilisant un kit pour la mesure de la densité METTLER TOLEDO. Le solvant utilisé est le toluène ayant une densité de 0.867 g / ml à 20°C.

VIII-10. Mesure de sorption de l'eau

L'instrument utilisé pour déterminer les isothermes de sorption de l'eau est un Dynamic vapour sorption analyser, *DVS Advantage* (Surface Measurement Systems Ltd, London, UK). La pression partielle de vapeur a été contrôlée par mélange d'azote sec et saturé utilisant un control électronique de débit de masse. Les mesures ont été effectuées à 25°C et le poids initial des échantillons a été de 50 mg. Les échantillons ont été préalablement séchés dans l'instrument par exposition à l'azote sec. L'échantillon a été considéré à l'équilibre quand le changement de mass dans le temps (dm/dt) a été inférieur à 0.0002 pour cinq minutes consécutifs. La pression de vapeur a été augmentée jusqu'à la valeur de 0.9 par des étapes de 0.1 chacune. L'erreur de la mesure a été estimé inférieure au 7%.

VIII-11. Mesure du coefficient de perméabilité aux gaz

Les mesures de perméabilité aux gaz ont été effectuées pour toutes les membranes à 20°C soit pour le gaz H₂ soit pour le gaz O₂. La pureté des gaz est supérieure à 99%. Après une première étape de désorption des membranes de surface effective égale à 3 cm², ont été soumises à une pression de 3 bars. La variation de pression a été mesurée en fonction du temps avec un capteur de pression *Datametrics*. Le coefficient de perméabilité exprimé en unité barrers (1 barrer = 10⁻¹⁰ (cm³(STP) / cm s cmHg) a été calculé par la pente de la droite dans le stade stationnaire. L'erreur de la mesure a été estimée inférieure au 5%.

VIII-12. Mesure des spectres de diffusion des neutrons aux petits angles

Détails techniques du spectromètre utilisé

Les spectres de diffusion des neutrons aux petits angles ont été obtenus sur la ligne D22 de l'Institut Lau Langevin (ILL) de Grenoble.

Les caractéristiques de l'instrument utilisé sont données dans le Tableau 54.

Guide hall n°2, cold guide H512	
Monochromator	
velocity selector Anatole	$\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ (standard)
wavelength	$4.5 < \lambda/\text{\AA} < 40$ (for $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$)
Collimation	
8 guide sections	55 x 40 mm
source-to-sample distances / m	1.4, 2.0, 2.8, 4.0, 5.6, 8.0, 11.2, 14.4, 17.6, variable apertures at 19.1
Sample area	
maximum flux at sample (for $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$)	$1.2 \times 10^8 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
typical sample size	10 to 300 mm ²
Detector	
distances	1.1 ... 17.6 m
rotation	$-2^\circ < 2\Theta < 22^\circ$
horizontal offset	-5 ... 50 cm
area	102.4 x 98 cm ²
pixel size	8 x 8 mm ²
maximum counting rate	5 MHz
electronic noise	2 Hz for the whole multidetector

Tableau 54: Caractéristiques techniques de la ligne D22- ILL Grenoble

Les données ont été enregistrées utilisant un detector constitué par 128 Reuter-Stokes® detector tubes linéaires disposés verticalement avec un espace de 8mm. Chaque tube présente un temps mort de 2 μ s. Les distances entre l'échantillon et le detector peuvent être variées entre 1.1 m et 17.6m (Tableau 54)

Determination du taux de gonflement de l'échantillon

Afin d'obtenir des membranes des ionomères à différent taux d'hydratation, les membranes ont été conservées dans l'eau pour 24 heures à différentes températures. Les échantillons des membranes analysées ont une forme rectangulaire des dimensions suivantes : largeur 5mm, longueur 15 mm et épaisseur comprise entre 0.700 mm et 0.120 mm. La fraction volumique de l'eau a été déterminée par pesée des membranes avant et après l'analyse de diffusion des neutrons. La perte d'eau des membranes à l'intérieur de la cellule utilisée pour la mesure des spectres SANS est égale au 2% (g d'eau / g pol sec) dans un temps de 2h. Cette valeur est plus faible de l'erreur qui affecte la détermination de la distance de corrélation moyenne associée aux pics caractéristiques.

Traitement des spectres de diffusion

Afin de représenter correctement les spectres obtenus, il a été nécessaire d'effectuer les opérations suivantes :

- 1) L'intensité des spectres mesurés par l'appareil est normalisée par une épaisseur de la membrane égale à 0.1 mm. Donc il a été nécessaire de normaliser toutes les spectres obtenus par la vraie épaisseur de la membrane.
- 2) Il est nécessaire de soustraire le signal incohérent, situé aux fortes valeurs de q
- 3) L'intensité des différents spectres a été multipliée par un facteur arbitraire afin de les espacer l'un de l'autre pour qu'ils soient mieux visibles.

Un exemple du traitement des spectres de diffusion est donné sur la Figure 101

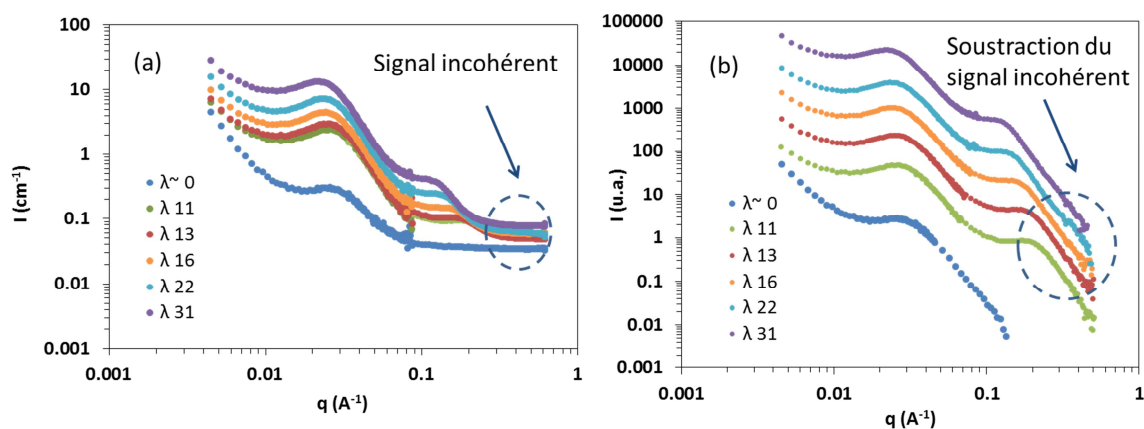


Figure 101: (a) Exemple des spectres brut du ionomère ps-PES-F-PES 1 à différentes valeurs de λ ; (b) Spectres traitées du ionomère ps-PES-F-PES 1 à différentes valeurs de λ

La distance de corrélation moyenne associée aux pics caractéristiques a été évaluée utilisant

la relation suivant : $d = \frac{2\pi}{q}$

La valeur de q (qui correspond à l'intensité maximale du pic caractéristique) a été déterminée de la façon suivant :

- Pour le ionomère ps-PES-F-PES 1 la valeur de q a été déterminée par fit des pics « ionomères » et des pics « matrices ».
- Pour les autres ionomères la valeur de q considérée est celle prise par une observation visuelle du pic. La valeur déterminée de cette façon pour le ionomère ps-PES-F-PES 1 est très proche à celle déterminée par fit des pics

La barre d'erreur associée aux distances de corrélation moyennes a été déterminée en tenant compte soit des valeurs prises par observation visuelle du pic soit par les valeurs obtenus en suite au fit des pics caractéristiques.

VIII-13. Détermination du coefficient de diffusion de l'eau

Le coefficient de diffusion de l'eau dans les membranes analysées a été déterminé utilisant un appareil RMN 9.4T Bruker 400 avec une sonde 5mm et un gradient z et un contrôleur de température à $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Les membranes, ont été coupées sous forme des bandes ayant les dimensions suivantes : 10 mm de longueur, 3mm de largeur et une épaisseur comprise entre 0.900 et 0.120 mm. Après conditionnement dans l'eau à différentes températures pendant 24 heures, les bandes ont été retirées et essuyées en surface utilisant du papier essuyant, introduites dans un tube RMN de 4mm de diamètre et de 25mm de hauteur, qui a été enfin scellé afin d'éviter l'évaporation de l'eau.

VIII-14. Conductivité protonique

La conductivité protonique a été déterminée par spectroscopie d'impédance, utilisant un analyseur d'impédance Materials Mates 7260. Les fréquences utilisées sont comprises entre 1Hz et 10MHz. Nous avons construit une cellule pour les mesures d'impédance, dont la vue en section et la vue frontale sont montrées sur les Figures 102 et 103 :

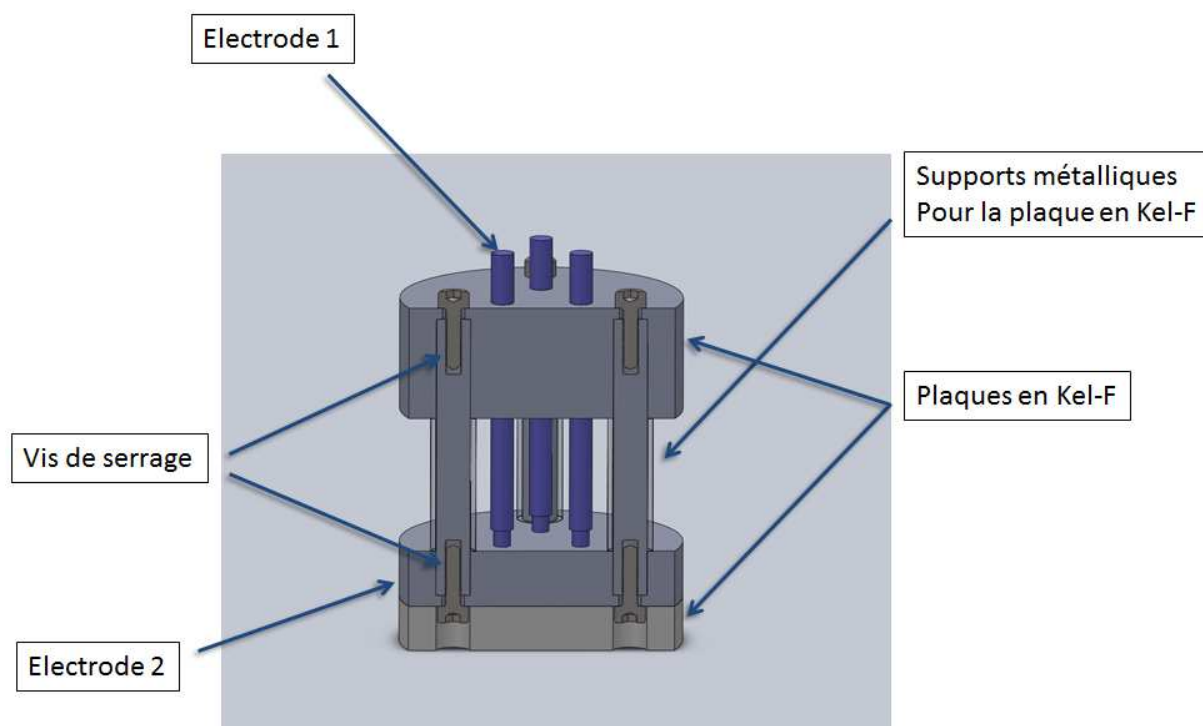


Figure 102: Vue en section de la cellule pour la mesure de la conductivité protonique

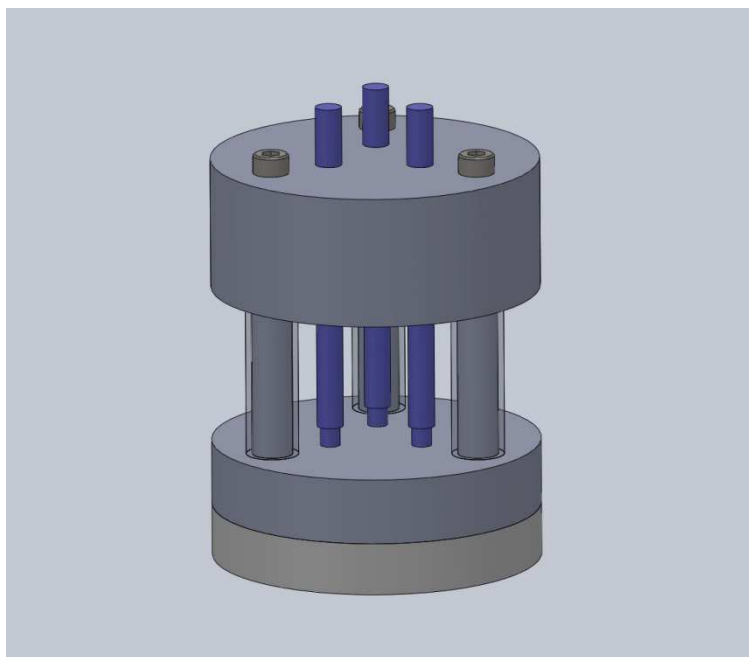


Figure 103 Vue frontale de la cellule pour la mesure de la conductivité protonique

Les électrodes supérieures sont maintenues en contact avec l'électrode inférieure grâce à des ressorts. Le matériau utilisé pour les électrodes et pour les ressorts, est de l'acier inoxydable EN10270 Pt3. La constante de raideur des ressorts est de 0.0947 N/mm.

Membranes gonflées dans l'eau

Les membranes gonflées dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le SANS ont été placées entre les électrodes à la température ambiante et les spectres d'impédance ont été réalisés tout suite.

Conductivité en fonction de la température

Pendant les mesures d'impédance, les membranes ont été équilibrées dans une étuve VC 4018 (VOTSCH). Cette enceinte permet de travailler dans une gamme de température de -40 à 180°C et dans un intervalle d'humidité relative de 10 à 98%. L'intervalle de température utilisée a été de 20 à 90°C avec un palier de stabilisation de 12 heures entre chaque mesure, pour toutes les membranes analysées. L'humidité relative a été maintenue constante et égale à 95%.

Résumé

Ces travaux ont été dédiés à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux ionomères aromatiques à blocs pour les PEMFC. Les blocs hydrophiles sont constitués par des polysulfones fonctionnalisés par des chaînes latérales alkylperfluorosulfoniques, les blocs hydrophobes sont des polysulfones partiellement fluorés. La synthèse du squelette polymère a été réalisée par polycondensation, les fonctions ioniques ont été greffées par couplage d'Ullmann. Trois ionomères de différentes capacités d'échange ionique ont été synthétisés en modulant les longueurs des blocs porteurs des fonctions alkylperfluorosulfoniques. Ces ionomères ont été mis en œuvre sous forme de membranes par coulée-évaporation. L'impact du solvant d'élaboration et de la structure chimique des ionomères sur la morphologie et les propriétés intrinsèques des membranes ont été largement étudiés. Le solvant de mise en œuvre de la membrane a un effet spectaculaire sur l'organisation des chaînes polymères à l'échelle nanométrique. Les études par diffusion des neutrons aux petits angles montrent que la morphologie des membranes est dépendante de la longueur des blocs hydrophiles. Les propriétés thermomécaniques et les conductivités protoniques des membranes ionomères aromatiques sont supérieures au Nafion, au-delà de 60°C, ce qui les rend prometteuses pour l'application PEMFC opérant à plus de 100°C.

Mots clefs : membranes, ionomères aromatiques, copolymères à blocs, conductivité, morphologie, PEMFC, membranes nanostructurées

Abstract

The purpose of this work was the synthesis and characterization of new aromatic ionomers for PEMFC. The ionomers are based on block copolymers containing hydrophilic blocks, functionalised with a perfluorinated acid, and hydrophobic blocks containing partially perfluorinated aromatic rings. The polymer main chain was performed by polycondensation reaction. The acidic functions were grafted onto the polymer in two steps: bromination and coupling Ullman reaction. Different copolymers with different lengths of hydrophilic block were synthesized. The membranes were obtained by casting, the impact of the solvent nature and ionomer structure on the membrane morphology and properties was studied. The solvent has a strong impact on the membrane structuration at nanometric scale. By small angle neutrons scattering, we showed that the membrane morphology is depending on hydrophilic bloc length. The mechanical strengths and the conductivities of aromatic ionomer membranes are higher than the Nafion above 60°C that make them promising for PEMFC working at temperature higher than 100°C.

Key words: PEMFC, membranes, aromatic ionomers, multiblock copolymers, conductivity, membrane morphology, nanostructured membranes.